

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Síntesis y caracterización de nanopartículas de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ}$

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

SILVIA GÓMEZ REYNOSO



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado

Presidente	Prof. Margarita Chávez Martínez
Vocal	Prof. Gustavo Tavizón Alvarado
Secretario	Prof. David Enrique Ruiz Trejo
1er. Suplente	Prof. Héctor García Ortega
2do. Suplente	Prof. José Guadalupe Pérez Ramírez

Sitio donde se desarrollo el tema:

Departamento de Física y Química Teórica.

Laboratorio B-103.

Facultad de Química, UNAM.

Asesor

Dr. David Enrique Ruiz Trejo

Sustentante

Silvia Gómez Reynoso

A mis padres:

León Gómez Alvarado y Teresa Reynoso Rojas

Por su apoyo, comprensión y cariño

A mis hermanas y hermanos:

Nol, Cali, Rodo y Coco

A los pequeños de la familia:

Iván, Ileana, Eduardo Daniel, Isaías y Rodrigo.

Agradecimientos:

A la Universidad Nacional Autónoma de México, y la Facultad de Química por darme la oportunidad de adquirir una formación académica sólida así como por brindarme la oportunidad de formar parte de ellas.

Al Dr. David Enrique Ruiz Trejo por su importante contribución como asesor de esta tesis y apoyarme en todo momento para lograr una de las etapas mas importantes de mi vida.

A los miembros del jurado Prof. Margarita Chávez Martínez, Prof. Gustavo Tavizón Alvarado, Prof. Héctor García Ortega, Prof. José Guadalupe Pérez Ramírez; por la dedicación de su valioso tiempo en la revisión de este trabajo y cuyas observaciones indudablemente mejoraron la calidad de la tesis.

Por el apoyo otorgado en la caracterización y determinaciones experimentales a Cecilia Salcedo, Marisela Gutiérrez, Margarita Portilla, Iván Puente (USAI, Facultad de Química, UNAM) y a Pilar Gutiérrez (Instituto de investigación en materiales, UNAM).

A mis compañeros de laboratorio. A la amistad de Carmen D, Jenny, Magda, Arturo, Carmen T, Adrián, Amanda, Gerardo y Manuel.

Por apoyo financiero Dr. David Enrique Ruiz Trejo agradece al proyecto PAPIIT IN105305-2.

Contenido

Resumen.	1
Objetivos.	2
Objetivo principal.	2
Objetivos particulares.	2
Capítulo 1	3
Introducción	3
1.1 Antecedentes	4
1.2 ¿Qué es el óxido de cerio?	5
1.3 Óxido de cerio dopado	6
1.4 ¿Cómo se sintetiza el óxido de cerio?	8
1.5 Aplicaciones del óxido de cerio.	9
Capítulo 2	11
Síntesis	11
2.1 Análisis termogravimétrico	13
2.2 Reacciones.	13
2.3 Desarrollo experimental.	14
2.3.1 Elaboración de pastillas.	15
Capítulo 3	17
Caracterización	17
3.1 Difracción de rayos X	19
3.2 Isotherma de adsorción-desorción. Isotherma tipo BET	22
3.3 Microscopía electrónica	24
3.3.1 Microscopía electrónica de barrido.	26
3.3.2 Microscopía electrónica de transmisión.	26
Capítulo 4	28
Catálisis	28
4.1 Espectroscopía de infrarrojo	30
Capítulo 5	32
Propiedades eléctricas	32
5.1 Espectroscopía de Impedancia.	33
Capítulo 6	38
Resultados	38
6.1 Experimental.	39
6.1.1 Análisis termogravimétrico.	39
6.1.2 Sinterizado.	41
6.2 Difracción de rayos X	42
6.2.1 Parámetros de red.	47
6.3 Adsorción de gas y propiedades texturales.	49
6.4 Microscopía electrónica	51
6.4.1 Microscopía electrónica de barrido	52
6.4.2 Microscopía electrónica de transmisión	56

6.5 Estudio de la absorción de acetona en CeO_2 nanocristalino.	60
6.5.1 Análisis termogravimétrico	60
6.5.2 Espectroscopía de infrarrojo IR.	61
6.6 Espectroscopía de impedancia	73
Capítulo 7	81
Discusión de Resultados y Conclusiones	81
Bibliografía	86

Resumen.

En este trabajo se reporta la síntesis de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ ($x=0.00, 0.10$ y 0.20) por un proceso de combustión basado en la descomposición explosiva de mezclas estequiométricas de nitratos y urea, (reacción redox). La reacción es considerablemente exotérmica y se obtiene un polvo nanocristalino (partículas de aproximadamente $10nm$ a $20nm$).

Los miembros de la serie $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ ($x=0.00, 0.10, 0.20$) *que en adelante sólo se citará como $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$* fueron sintetizados y caracterizados por las siguientes técnicas: *Difracción de rayos X*, para la determinación del tamaño de partícula; *adsorción de gas*, para la determinación del área específica; *Análisis termogravimétrico* para determinar cómo cambia la cantidad de materia al ser calentada de una manera controlada.

Detectamos además la absorción de acetona en la superficie de las nanopartículas por *espectroscopía de infrarrojo*. Por *microscopía electrónica de barrido* y por *microscopía electrónica de transmisión*, se realizó la caracterización microestructural. Se realizaron pruebas de determinación de conductividad, por medio de espectroscopía de *impedancia* ($200^{\circ}C \geq T \leq 550^{\circ}C$, aire)

Objetivos.

Objetivo principal.

- Sintetizar y caracterizar nanopartículas del conductor iónico $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$.

Objetivos particulares.

- Evaluar la técnica de combustión para obtener nanopartículas a partir de nitratos y urea.
- Obtener mediante un tratamiento térmico adecuado pastillas densas de óxido de cerio.
- Evaluar distintos métodos de caracterización.
- Caracterizar por medio de microscopía electrónica la morfología del óxido de cerio.
- Estudiar la adsorción de la acetona en CeO_2 nanocristalino.
- Realizar pruebas de conductividad a pastillas de CeO_2 .

Capítulo 1

Introducción

1.1 Antecedentes

El cerio fue descubierto como óxido, en 1803 por los químicos suecos Jöns Jakob Berzelius, Wilhelm Hisinger y por el químico alemán Martín Heinrich Klaproth -en el mismo año y de manera independiente-

A partir de la década de los 90's, se ha incrementado la publicación de artículos relacionados al óxido de cerio que describen la preparación, estructura, así como sus propiedades y una infinidad de aplicaciones dadas a los óxidos de tierras raras con tamaños de partícula nanométricos.

En años recientes las partículas ultrafinas de tamaños nanométricos han atraído mucho la atención debido a que sus propiedades físicas y químicas, son considerablemente diferentes a las de los materiales en bulto¹.

El interés por preparar partículas ultrafinas de tamaño nanométrico, radica en que:

- Pueden ser utilizadas para sinterización de materiales densos a temperaturas inferiores de las comúnmente usadas.
- Bajo ciertas condiciones se podría mantener el tamaño nanométrico de los granos en una muestra sólida.
- El material puede ser usado como soporte catalítico para diversas aplicaciones, o en sí, las nanopartículas pueden tener propiedades catalíticas interesantes^{2, 3}

¹ D. Segal. Chemical synthesis of advanced ceramic materials. Cambridge: University Press. pp. 17-27, 148-155.

² G. Adachi Chem. Rev. 1998, 98, 1474-1507

³ A. Trovarelli. Catal. Today. 1999, 50 353-367

1.2 ¿Qué es el óxido de cerio?

El CeO_2 en su estado puro tiene una estructura semejante a la del fluoruro de calcio (fluorita) tipo fcc (cúbica centrada en las caras). Esta estructura cristalina del CeO_2 tiene un parámetro de red de $a=5.41\text{Å}$. La estructura cristalina contiene un catión metálico rodeada por ocho átomos de oxígeno. Los átomos de **Ce** forman la red cúbica centrada en las caras como se ve en la figura 1.

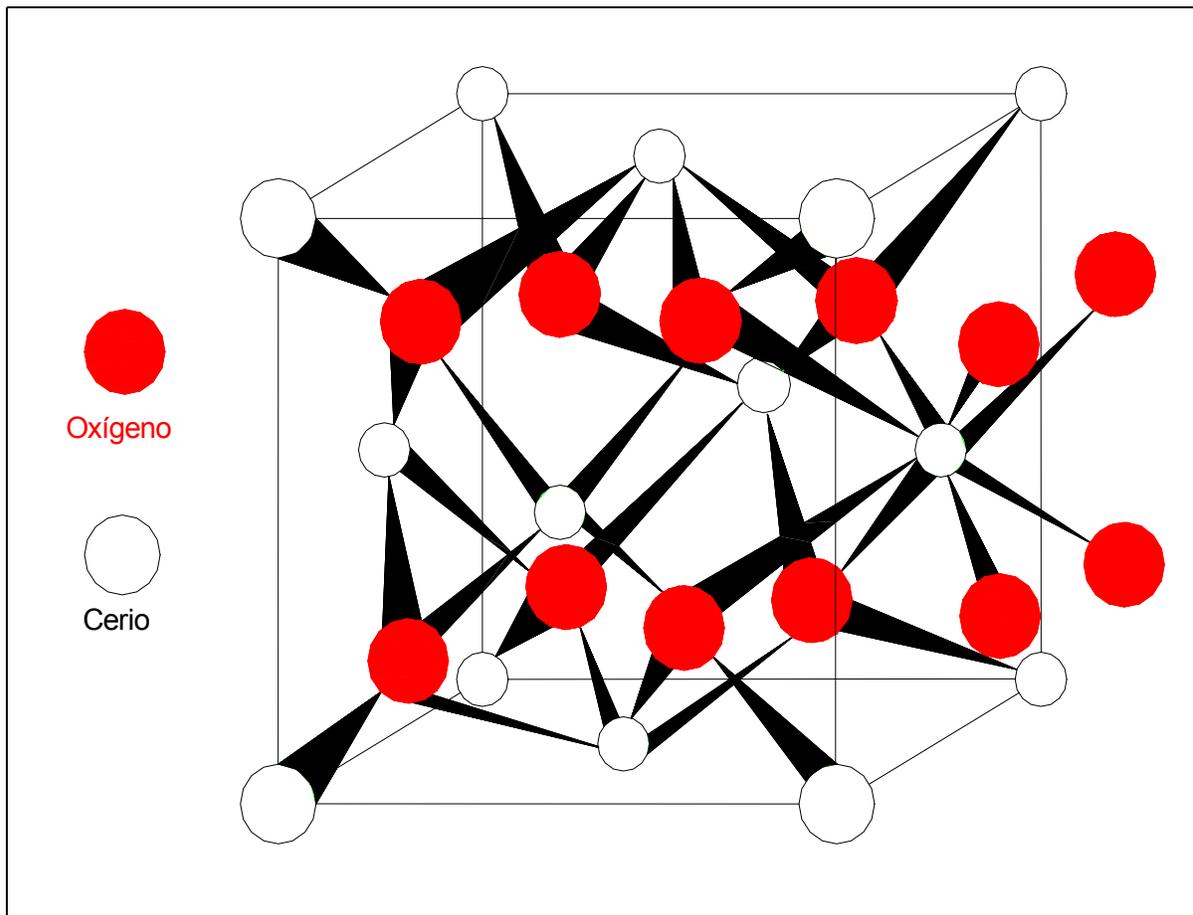


Figura 1. Estructura del CeO_2 , (tipo fluorita), los Ce forman una red fcc.

El CeO_2 en su fase más estable tiene una banda gap de $\sim 5\text{ eV}$ y debido a ciertas impurezas que le ocasionan defectos cristalinos, el material es considerado como un buen semiconductor. Una de las propiedades más interesantes del CeO_2 es la habilidad de someterse a una fácil conversión entre sus estados formales de oxidación $3+$ a $4+$.

Experimentalmente se conoce que partículas muy pequeñas del CeO_2 tienen variaciones en la estructura tipo fluorita; esto podría sugerir la existencia de distorsiones locales en la estructura cúbica. Como una consecuencia de defectos en la red del óxido, se presentan las llamadas vacancias de oxígeno que favorecen la alta conductividad iónica.

1.3 Óxido de cerio dopado

Debido a que un elemento dopante modifica la red cristalina del material y le confiere propiedades que en estado puro no presenta, es de particular interés el obtener nanopartículas de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$. Por ejemplo, en la literatura encontramos un estudio comparativo de dopantes metálicos de tierras raras (M^{3+}) donde se explica que la cantidad de dopante disuelto debe decrecer al incrementarse el tamaño del radio iónico del dopante⁴.

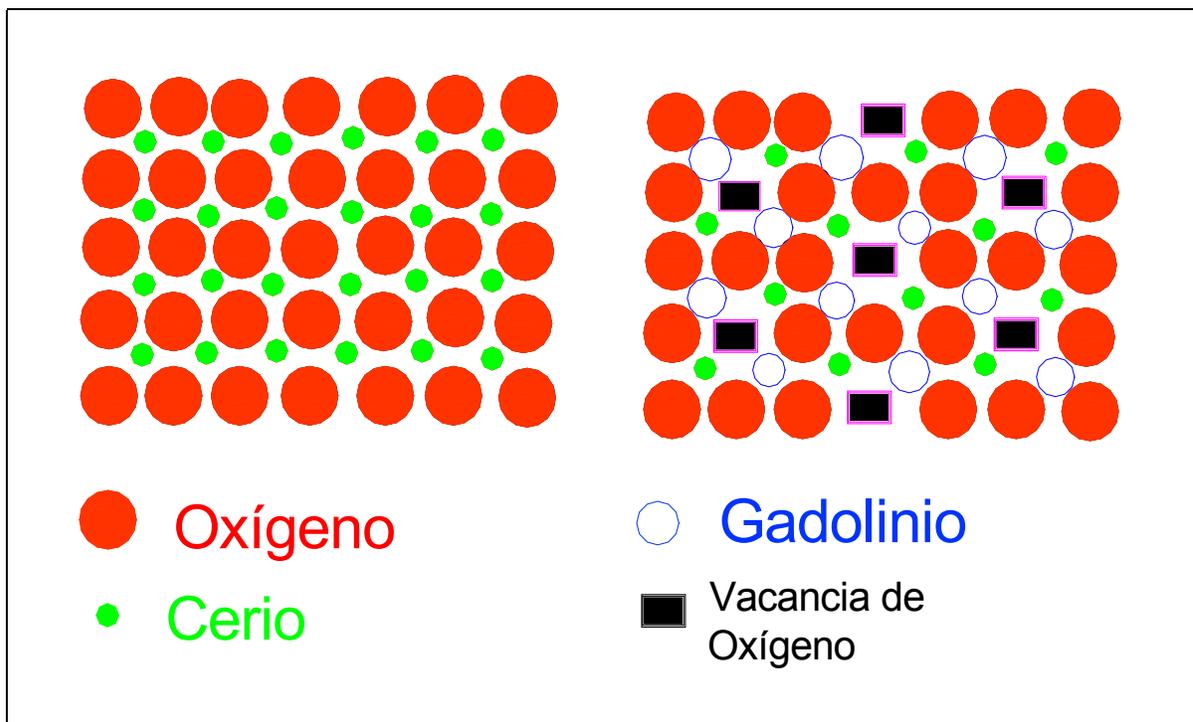


Figura 2 Representación esquemática de una red de CeO_2 (izquierda) y CeO_2 dopado con gadolinio (derecha)

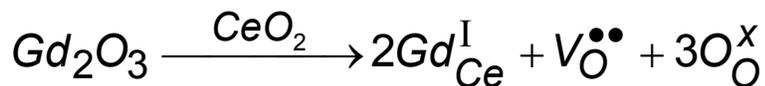
⁴ Fernández-García. Chem. Revs, 2004, 104 (9) 4087-4089.

A diferencia del CeO_2 puro, el parámetro de red del $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ presenta ciertas desviaciones, aquí el punto más importante recae en la estequiometría de la red ya que al sustituir Gd por Ce se producen vacancias de oxígeno. La figura 2 es una representación esquemática de la red.

Las siguientes reacciones 1 y 2 están escritas de acuerdo a la nomenclatura de Krögen y Vink y proporcionan la esquiometría de las vacancias en la red.

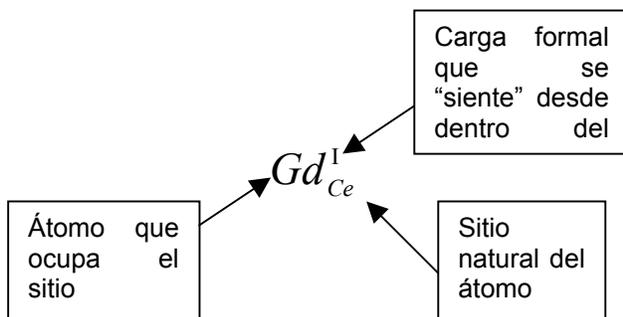
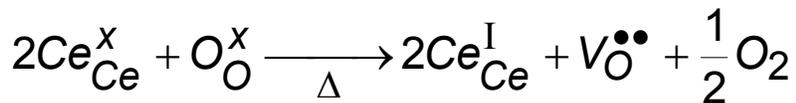
En la reacción 1 se describe teóricamente como se realiza el dopado.

Reacción 1



En la reacción 2 se ilustra la reducción a la que se somete el Ce.

Reacción 2



De acuerdo a esta nomenclatura;

- Es la carga formal positiva.
- I Es la carga formal negativa.
- x Sin carga formal.

1.4 ¿Cómo se sintetiza el óxido de cerio?

Existe gran diversidad en los métodos de obtención del óxido de cerio, en seguida se proporciona una lista de algunas técnicas conocidas y usadas en la preparación de nanopartículas en general.

- Nanopartículas por medios coloidales
- Nanopartículas por condensación de gas
- Nanopartículas por el método de Sol-Gel
- Nanopartículas por el método de combustión
- Nanopartículas por la técnica de Plasma Inductivamente acoplado (ICP)

Cada una de estas técnicas, involucra una metodología a seguir, la cual se describe brevemente a continuación.

En la técnica de preparación de **nanopartículas por medios coloidales**; los hidroxicarbonatos metálicos son rápidamente convertidos a los correspondientes óxidos por calcinación a 600°C produciéndose nanopartículas de óxidos de tierras raras en estado sólido. Las nanopartículas deben estar estabilizadas en un medio de dispersión, estas soluciones dispersoras son estables por un largo periodo de tiempo sin observarse precipitación del metal, ni pérdida de las propiedades físicas o químicas de las nanopartículas.

La **técnica de condensación de gas**; es otra forma de obtención de óxidos que proporciona un útil tamaño de partícula. Esta técnica permite amplio control de la microestructura, así como de las propiedades de la nanocerámica.

Para la obtención de **nanopartículas por el método de Sol-Gel**; se requiere rociar un sol, obtenido del nitrato metálico de las llamadas tierras raras. A través de este ocurre una reacción de precipitación en medio básico, después de realizado un tratamiento térmico de 600°C a 1100°C del cual derivan nanopartículas de forma esférica.

En el método de obtención de **nanopartículas por combustión**; la síntesis de óxidos se lleva a cabo por un proceso de combustión que está basado en el principio de descomposición explosiva de los nitratos y mezclas estequiométricas de un agente combustible.

Mediante la **técnica de plasma inductivamente acoplado** (ICP) los óxidos de tierras raras son llevados de un estado amorfo a una fase gaseosa. Los diámetros de las partículas esféricas obtenidas, están en un intervalo de $15nm$ a $35nm$. En esta técnica se aprovecha la morfología de la partícula en los puntos de fusión y ebullición de los mismos óxidos.

1.5 Aplicaciones del óxido de cerio.

El óxido del cerio, también llamado Ceria, se aplica extensamente en la fabricación de vidrio, cerámicas con propiedades eléctricas, catalizadores, y tiene potencial aplicación en la elaboración de celdas de combustible y membranas de separación de oxígeno.

En la industria del vidrio, se le considera como agente abrasivo, que tiene la función de pulir el cristal y es más eficiente para sistemas ópticos de precisión. La acción del CeO_2 para pulir superficies depende de sus características físicas y químicas, incluyendo los dos estados de oxidación del cerio Ce^{3+} y Ce^{4+} .

La capacidad del cristal de cerio dopado de bloquear la luz ultravioleta se utiliza en la fabricación de la cristalería médica y de las ventanas aeroespaciales. También se emplea para evitar que los polímeros se degraden con la luz del sol y para suprimir la decoloración del cristal de la televisión.

Debido a que sus propiedades catalíticas han sido ampliamente estudiadas y caracterizadas, el CeO_2 es uno de los principales aditivos en la formulación de catalizadores TWC (catalizadores de tres vías).

La legislación sobre emisiones, es cada vez más exigente, lo que hace que sea necesario mejorar los actuales catalizadores de tres vías (TWC). El papel que juega el CeO_2 como soporte catalítico va en varias direcciones las cuales pueden mejorar su comportamiento como soporte. Sin embargo, se demandan sistemas más estables a temperatura alta, capaces de resistir mejor los procesos de sinterización, relacionados con la desactivación del catalizador. Por otra parte, es deseable una mayor efectividad en los procesos de intercambio de oxígeno. Esto es especialmente necesario a baja temperatura, donde los actuales catalizadores se muestran poco eficaces para afrontar los problemas del arranque en frío, periodo en que se produce la mayor parte de la contaminación producida por los vehículos automotores.

En el estudio de óxidos mixtos basados en el cerio que incluyen otros cationes, como La^{3+} , Y^{3+} , o Zr^{4+} con potencial aplicabilidad en los sistemas TWC, se hace necesario una evaluación de sus propiedades como intercambiador de oxígeno.

Una de las principales aplicaciones del CeO_2 es la elaboración de celdas de combustible (SOFC por sus siglas en inglés), las cuales convierten directamente la energía química de un combustible en electricidad, sin necesidad de la combustión y sus efectos colaterales al medio ambiente. Las SOFC son generadores electroquímicos que convierten la energía química almacenada en los enlaces químicos (H_2 , metano, metanol, hidrocarburos) en electricidad y calor útil.

Uno de los factores que más ha favorecido el desarrollo de las SOFC ha sido el impacto ambiental que tienen los combustibles fósiles en la generación de energía eléctrica y en la locomoción. Este tipo de generadores pueden ayudar a reducir la dependencia de los combustibles fósiles y a disminuir las emisiones contaminantes a la atmósfera, en tanto que las SOFC tienen eficiencias eléctricas más elevadas que los motores térmicos convencionales.

Capítulo 2

Síntesis

El **método de síntesis por combustión**, para obtener partículas de óxidos nanocristalinos es un proceso basado en el principio de descomposición explosiva de nitratos y mezclas estequiométricas, con algún agente en cuya estructura se encuentren grupos NH, los cuales promueven reacciones explosivas. Estas reacciones redox son considerablemente exotérmicas.

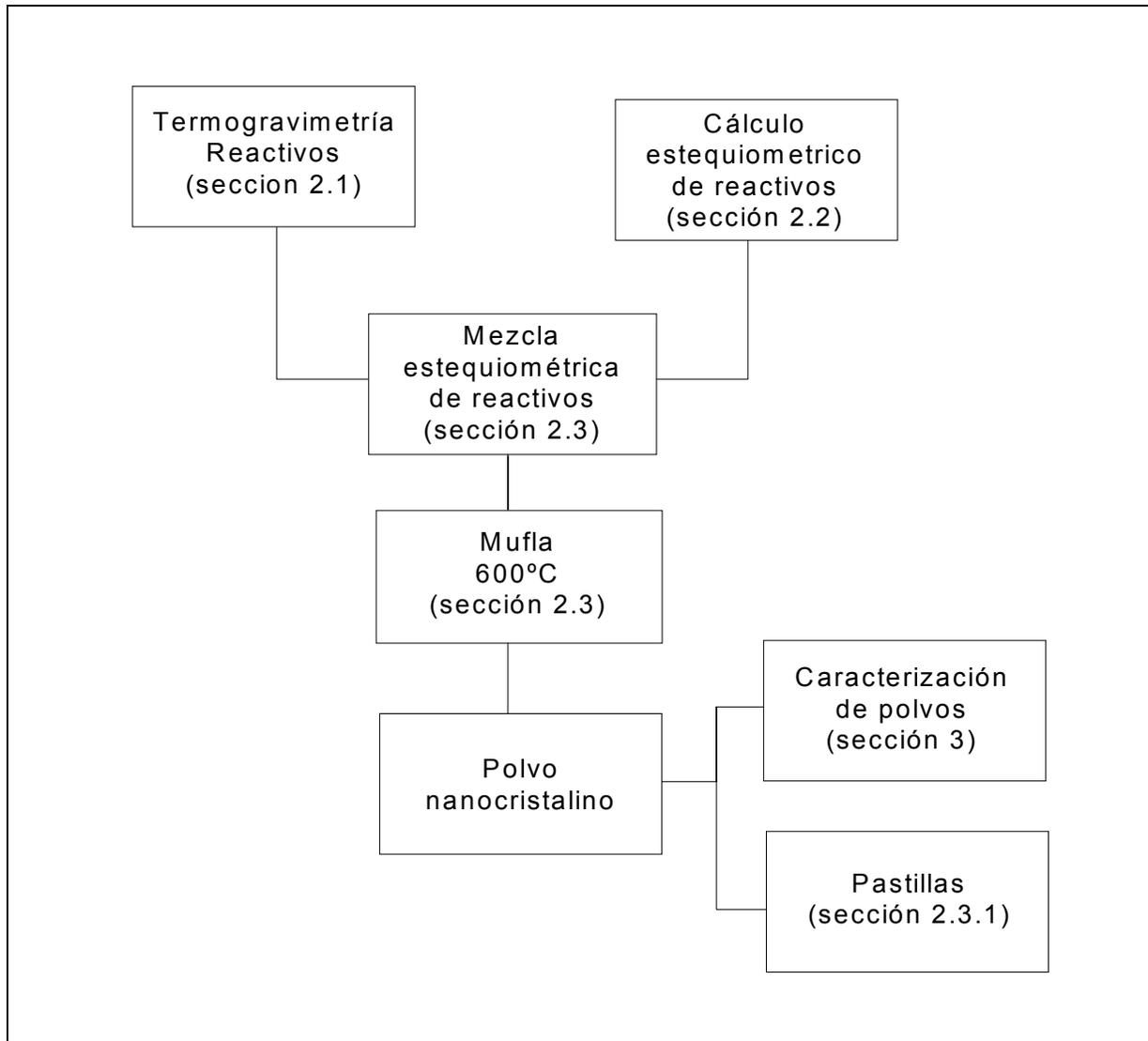


Figura 3. Diagrama de flujo para la síntesis de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$.

En la figura 3 se esquematizan las operaciones llevadas a cabo para sintetizar el $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$. Dicho procedimiento será descrito a continuación.

2.1 Análisis termogravimétrico

Antes de realizar la síntesis se llevó a cabo un análisis termogravimétrico (Mettler Toledo TGA/SDTA 851). Se determinó para cada uno de los reactivos la temperatura de descomposición, la cantidad de agua presente, así como los posibles cambios que sufre la materia al tratarla a temperaturas cercanas a 600°C.

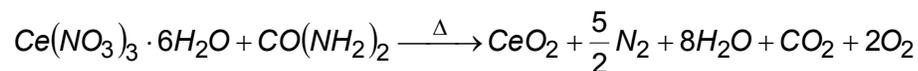
Del análisis termogravimétrico se observó cómo cambia el peso y la temperatura de la muestra al ser calentada de una manera controlada. Los cambios identificados nos refieren sólo dos etapas. En la primera, a una temperatura cercana a 100°C, las aguas de hidratación son eliminadas; en la segunda etapa a una temperatura cercana a 550°C los nitratos se descomponen completamente hasta la formación de óxidos. Con esta información se determinó la cantidad exacta de agua de hidratación en los nitratos.

2.2 Reacciones.

La reacción para obtener nanopartículas de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ se lleva a cabo, por medio de una reacción de combustión en la que se involucra urea como agente combustible^{5, 6}.

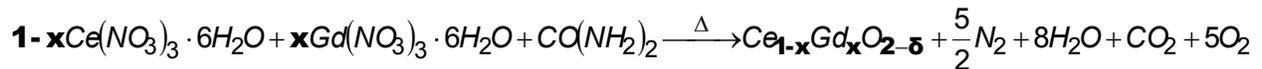
Para la síntesis de nanopartículas de CeO_2 , se realizó el mismo procedimiento que para preparar, $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$, por lo que las *reacciones nominales* que se llevan a cabo son:

Reacción 3



⁵ D. A Fumo Mater. Res, 1997, 32(10) 1459-1470

⁶ S Ekambaram J. Mater. Chem., 1995, 5(6), 905-908

Reacción 4

Las reacciones anteriores (3 y 4) involucran nitratos metálicos de cerio y gadolinio respectivamente y urea como agente reductor. Las reacciones mostradas ilustran los posibles productos en la síntesis del CeO_2 .

2.3 Desarrollo experimental.

Para sintetizar $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$, se trabajó con la siguiente metodología:

- 1) Se calcularon las cantidades estequiométricas para cada reactivo considerando el análisis termogravimétrico de los reactivos.
- 2) Los reactivos se mezclaron estequiométricamente en un crisol de porcelana. Al realizar la mezcla, se obtiene una pasta homogénea un poco líquida de apariencia incolora.
- 3) Se introdujo el crisol en una mufla a $T \sim 600^\circ C$ para inducir la reacción de combustión. Durante unos minutos la pasta cambia a una apariencia acuosa. En la superficie del líquido se nota el crecimiento de espuma además de la salida de vapores y humo. Casi de inmediato se lleva a cabo la reacción de combustión trayendo consigo la explosión, así como la salida de llamas las cuales de acuerdo a su coloración -que va del blanco brillante al naranja intenso- se puede considerar que la temperatura al interior de la reacción es de aproximadamente $1000^\circ C$.
- 4) La reacción termina segundos más tarde cuando toda la parte orgánica ha reaccionado y ya no hay vapores, humos o llamas que salgan del interior de la mufla. El producto de reacción obtenido tiene una apariencia de hojuelas ligeras de color amarillo claro.
- 5) El material obtenido se muele en un mortero para su posterior tratamiento y caracterización en su condición de polvo nanocristalino.

El polvo nanocristalino se caracterizó por diferentes técnicas y para ello se requirió de la molienda de los polvos como tratamiento previo. Se hicieron pruebas de sinterizado con estos polvos a fin de obtener muestras densas.

2.3.1 Elaboración de pastillas.

Para la elaboración de pastillas el polvo de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$, se sometió a una presión uniaxial de aproximadamente 250 Mpa en una pastilladora. A estas pastillas -cuerpo verde- se les determinó su densidad, por medio de la relación masa-volumen.

La literatura describe que la sinterización de pastillas es un proceso en el que los polvos finos son aglomerados y llevados con tratamientos térmicos hasta la desaparición de poros^{1,7}.

Una vez prensada la pastilla se sinterizó sobre un crisol de alta alúmina. En nuestro caso, esto correspondió a un tiempo de una hora en horno a 1250°C y una vez cumplido este tiempo la temperatura desciende a 600°C donde permanece por casi 12 horas. Esta metodología garantiza pastillas bastante densas y es reproducible.

Para la determinación de la densidad se empleó el *Método de Arquímedes* usando agua desionizada como fluido. El material en cuestión debe ser completamente evacuado para remover el gas atrapado en su interior que, de otra manera, podría impedir la penetración del líquido dentro de los poros. El líquido debe de estar libre de gases disueltos y poseer características que permitan un mojado completo. No debe producirse evaporación de líquido ni disolución de material.

La densidad puede ser calculada con la ecuación 1.

Ecuación 1

$$\rho_B = \frac{W_1 \cdot \rho_L}{W_3 - W_2}$$

W_1 Peso de la pastilla seca

⁷ J. F. Shakerford; Ciencia de materiales para ingenieros. Ed. Prentice Hall. 1992

W_2 Peso de la pastilla suspendida

W_3 Peso de la pastilla después de humedecerla suspendida

ρ_L Densidad del agua a la temperatura de trabajo

ρ_B Densidad de la pastilla calculada por el "Método de Arquímedes"

Una vez determinada la densidad de la pastilla se pulió la superficie con un abrasivo de pasta de diamante (austromex N° 137), usando una graduación descendente que va de 15 micras a 1 micra. Esto permite eliminar todas aquellas imperfecciones que la pastilla pudiera tener en su superficie, hasta obtener un acabado espejo, después de lo anterior se procede a atacar térmicamente las pastillas, esto se hace con el objeto de definir los granos de la muestra. El ataque térmico se hace para observar claramente la microestructura del material. El tamaño de los granos está determinado por la temperatura y tiempo de sinterizado a 1250°C.

Capítulo 3

Caracterización

Entre los métodos usados para determinar el tamaño de partícula se encuentran:

- Difracción de rayos-X
- Absorción de gas, por medio de la ecuación de BET⁸
- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)
- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

A continuación en la figura 4 se describen las técnicas usadas en la caracterización del óxido de cerio.

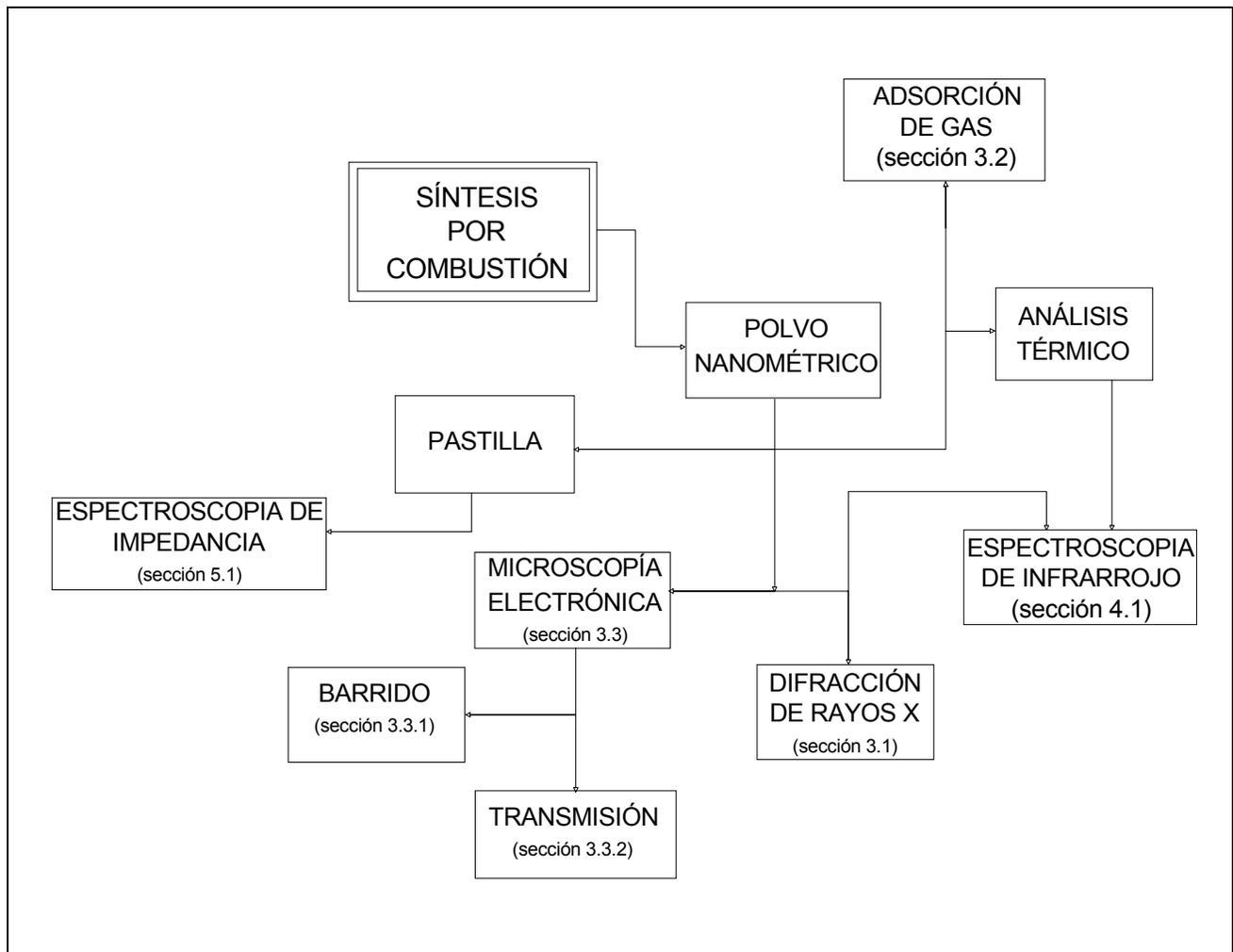


Figura 4. Diagrama de flujo para la caracterización del $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-5}$ ($x = 0.00, 0,10$ y 0.20).

⁸ Brunauer, Emmett & Teller (1938)

Después de experimentar con el método de combustión para obtener nanopartículas de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ ($x=0.00, 0.10$ y 0.20), (sección 2.3) el siguiente paso fue la caracterización de las nanopartículas (capítulo 3), determinación de propiedades catalíticas (sección 4.1) y propiedades de transporte (capítulo 5).

3.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD) es una poderosa herramienta experimental para identificar estructuras cristalográficas. La difracción es el resultado de la dispersión de la radiación producida por un arreglo regular de centros dispersores, cuyo espaciamiento es aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación.

Para que la difracción ocurra los haces de rayos X dispersados por planos adyacentes del cristal deben estar en fase. De otra manera ocurre una interferencia destructiva de las ondas y en un difractograma no se observará prácticamente nada de la intensidad dispersada.

En la geometría precisa para interferencia constructiva (ondas dispersadas en fase) la diferencia en la longitud de la trayectoria entre los haces de rayos X adyacentes es algún número entero (n) de longitudes de onda (λ) de radiación. La relación de esta condición se representa por la ecuación 2, llamada *ley de Bragg*. Donde d es el espaciamiento entre los planos adyacentes del cristal y θ es el ángulo de dispersión, y el ángulo 2θ se conoce como ángulo de difracción porque es éste el ángulo medido experimentalmente.

Ecuación 2

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

La ley de Bragg es una condición necesaria pero no suficiente para la difracción. Define la condición de difracción para celdas unitarias primitivas esto es, aquellas redes de Bravais con puntos reticulares situados en las esquinas de la celda unitaria. Las estructuras de cristal no primitivas tienen átomos en sitios reticulares adicionales

localizados a lo largo de una arista dentro de una cara o en el interior de una celda unitaria.

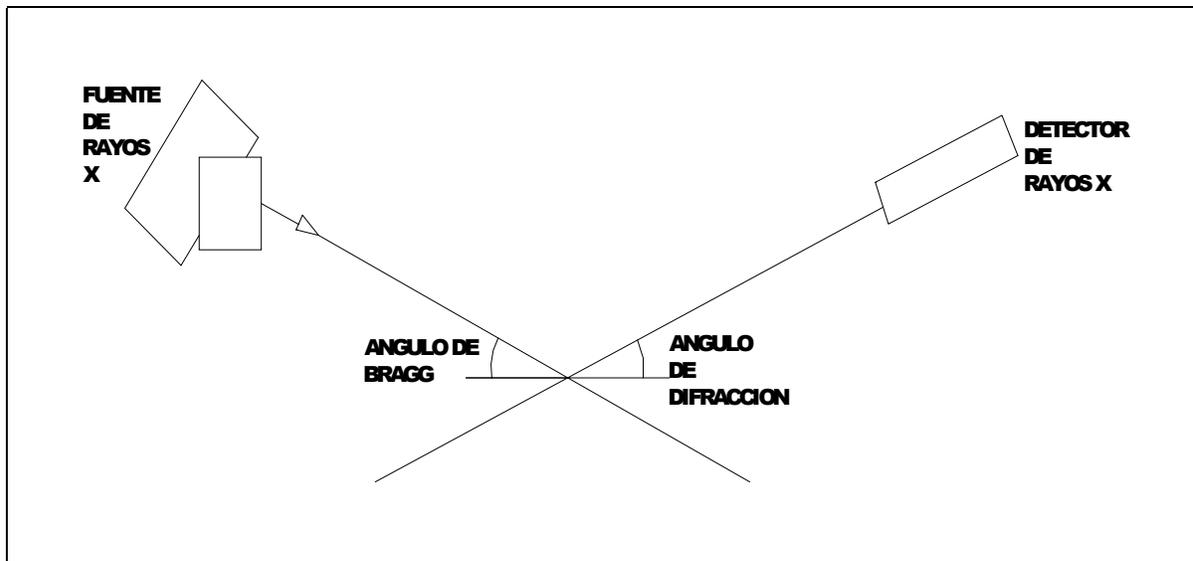


Figura 5 Dibujo esquemático de la ley de Bragg y difracción de rayos X.

En la figura 5 se muestra esquemáticamente la ley de Bragg y su contribución a la XRD. El experimento de XRD, se realizó en un sistema mecánico de exploración llamado difractómetro de rayos X marca Siemens D 5000, en condiciones de radiación $Cu-K\alpha$ $\lambda=1.5406\text{\AA}$ (longitud de onda de Cu), voltaje de 35kV y una corriente de 30mA. La intensidad del haz difractado se monitorea electrónicamente mediante un detector explorador de radiación y el resultado del experimento se resume en un difractograma.

En un difractograma de polvos cada reflexión representa una solución de la ley de Bragg, ya que el polvo consiste de muchos granos pequeños de cristal orientados aleatoriamente. Se usa una radiación con una sola longitud de onda, para hacer que el número de reflexiones de difracción que aparecen en el difractograma sea un valor pequeño y fácil de tratar. La relación única entre los difractogramas y las estructuras de los cristales proporciona una herramienta poderosa para la identificación química de materiales pulverizados y policristalinos.

Existen diversos usos dados a XRD: para determinar el tamaño de los cristales, la estructura de materiales nuevos, o a partir de una estructura conocida de algún material

común como una fuente de identificación química etc. También para determinar el tamaño de partícula mediante el método de *Scherrer* descrito por la ecuación 3.

Ecuación 3

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta_{\frac{1}{2}} \cdot \cos \theta}$$

D = Tamaño de partícula en Å

λ = longitud de onda de la radiación usada, en nuestro caso $\lambda=1.5460$ Å

K = constante=0.9

$\beta_{1/2}$ = punto medio del ancho de una reflexión

θ = Angulo de Bragg de la reflexión considerada.

Una vez que se tiene el tamaño de partícula y suponiendo que las nanopartículas tienen forma esférica, se obtiene el área superficial (s_g) por una relación entre la densidad de la partícula (ρ_p) y el diámetro de la partícula (d_p) de la esfera supuesta, con la ecuación 4.

Ecuación 4

$$S_g = \frac{6}{\rho_p \cdot d_p}$$

3.2 Isotherma de adsorción-desorción. Isotherma tipo BET

La isoterma de BET toma su nombre a partir de los trabajos realizados por Brauner, Emmet y Teller, quienes encontraron un método para determinar el área superficial. La isoterma usada se llama BET en honor a ellos.

Esta isoterma (ecuación 5) corresponde a la adsorción de un gas al variar la cantidad adsorbida en función de la presión relativa P/P_0 , de manera que, dependiendo de la forma y tipo de la isoterma, serán las características químicas, físicas y texturales de la muestra.

La isoterma tipo BET, toma forma algebraica en la ecuación 5.

Ecuación 5

$$\frac{P^0}{V(P^0 - P)} = \frac{1}{V_m} + \frac{P}{P^0} \cdot \frac{C - 1}{V_m \cdot C}$$

Generalmente en este tipo de isoterma, la adsorción es de carácter físico y se presenta en multicapas. Para cada capa adsorbida se cumple que:

- Las fuerzas de interacción adsorbente-adsorbato son débiles
- Las interacciones son del tipo Van der Waals
- No hay interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas
- La superficie es homogénea
- La formación de una monocapa completa equivale a la máxima cantidad adsorbida en una capa
- En el equilibrio de adsorción-desorción participan únicamente las moléculas expuestas
- La evaporación-condensación puede ocurrir solamente en la superficie expuesta

Como se dijo anteriormente, las propiedades físicas y texturales de todos los materiales dependen en gran parte del número, tamaño, y a menudo, de la forma de sus poros. Es por ello que se realizó un estudio de la adsorción de un gas en la superficie del $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ sintetizado. De ahí que se considerara que el área superficial de un material, es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química, entre sólidos, gases o líquidos.

La magnitud de esta área determina cuán rápido se oxida un sólido, cuán pronto se disuelve un polvo dentro de un solvente, cuán satisfactoriamente los materiales de construcción resisten las inclemencias del tiempo, o un catalizador promueve una reacción química, y cuán efectivamente un absorbedor elimina un contaminante.

El método básico de medición de área superficial (**Método de adsorción de gas**) implica la determinación de la cantidad de un gas inerte, normalmente nitrógeno (N_2 como adsorbato), requerido para formar una capa con un espesor monomolecular sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica.

Clásicamente, las mediciones necesarias son llevadas a cabo utilizando una muestra evacuada encerrada en una cámara, y enfriada en un baño de nitrógeno líquido, a la cual se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso.

La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también, el volumen de gas que compone la monocapa y en consecuencia el número de moléculas.

Con un cálculo directo mediante la ecuación 6, se obtiene el área superficial de la muestra. Un aspecto positivo de esta técnica es que sólo incluye mediciones fundamentales de fuerza y longitud (volumen). No hace falta calibración con la ayuda de patrones de referencia.

Ecuación 6

$$S_g = \frac{V_m \cdot N_a \cdot \alpha}{V}$$

S_g es el área específica de sólidos, V_m (cm^3g^{-1}), se refiere al volumen adsorbido por una monocapa completa, N_a es el número de Avogadro 6.022×10^{23} (moléculas mol^{-1}), α es el área ocupada por la molécula de gas adsorbida. Para N_2 $\alpha=16.2$ ($\text{Å}^2/molécula$). Puesto que V_m se registra a temperatura y presión normales V es el volumen adsorbido por unidad de masa del sólido, $V_{(STP)}=22400$ (cm^3mol^{-1}).

Debido a la importancia de la absorción de gas como metodología para la obtención de tamaño de partícula y propiedades texturales, se caracterizaron muestras por este sencillo método.

Por todo lo anterior el siguiente paso en la caracterización del $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$, es la determinación de propiedades texturales por medio de la absorción de gas N_2 y la ecuación de la isoterma tipo BET. Se usó un equipo llamado Surface Area and Porosity Analyzer, Micrometrics Tri-Star modelo ASAP 2000.

3.3 Microscopía electrónica

La microscopía electrónica es una poderosa herramienta para observar el orden y desorden estructural de los materiales. Por ello, el microscopio electrónico se ha convertido a lo largo de las últimas décadas en una de las herramientas estándar para la caracterización de los rasgos microestructurales de los mismos.

Existen diversos tipos de microscopios entre los cuales destacan:

- Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)
- Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

Cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de un sólido, tienen lugar varios fenómenos: reemisión de una parte de la radiación incidente, emisión de luz, electrones secundarios y auger, rayos X, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra.

A continuación se describen algunas de sus características:

Electrones secundarios

- Se emplean normalmente para obtener una imagen de la muestra
- Emergen de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV
- Sólo los que están muy próximos a la superficie tienen alguna probabilidad de escapar. Dan una imagen tridimensional
- Intervalo de 10 a 200,000 aumentos

Electrones retrodispersados

- Energía mayor a 50eV
- Imagen de zonas con distinto Z
- A mayor número atómico, mayor intensidad. Lo que permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor Z se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico.
- Emergen de zonas más profundas
- Aportan información sobre la composición de la muestra

Rayos X

- Se generan en una muestra sometida a bombardeo electrónico permitiendo identificar los elementos presentes y establecer su concentración.

La siguiente es una lista de posibilidades que ofrece la técnica de microscopía electrónica, para muestras sólidas.

- Observar y fotografiar zonas muestra (morfología)
- Medida de longitudes (estructura cristalina)
- Distinción zonas con diferente número atómico
- Análisis cualitativo y cuantitativo (composición)
- Mapa distribución elementos químicos.
- Perfiles de concentración de un elemento en puntos diferentes de la muestra.

3.3.1 Microscopía electrónica de barrido.

La técnica de SEM consiste principalmente en enviar un haz de electrones sobre la muestra y mediante un detector apropiado, registrar el resultado de esta interacción. El haz se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcional a la señal emitida, en un determinado punto de una pantalla.

Las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones secundarios o electrones retrodispersados emitidos tras la interacción con la muestra de un haz incidente de entre 5KeV y 30KeV. Es fundamental que las muestras que vayan a ser observadas en SEM estén exentas de líquidos y sean conductoras, para ello se realiza un pre-tratamiento el cual consiste en:

- Secado de las muestras
- Recubrimiento de las muestras no conductoras

3.3.2 Microscopía electrónica de transmisión.

El diseño del microscopio electrónico de transmisión TEM, es similar al de un microscopio óptico convencional gracias a la naturaleza ondulatoria del electrón. Un TEM típico funciona a un voltaje constante de 100keV, el haz de electrones tiene una longitud de onda monocromática λ de $3.7 \times 10^{-3}nm$, la cual es cinco ordenes de magnitud mas pequeña que la longitud de onda de la luz visible. Esto resulta en que detalles

estructurales significativamente más pequeños pueden ser resueltos con el TEM. Ampliaciones de 100 000x se obtiene rutinariamente con el TEM, que corresponden a resoluciones de mas o menos $1nm$.

En TEM la imagen es el resultado del contraste de difracción. La muestra se orienta de manera que parte del haz sea transmitido y parte difractado. Cualquier variación local de la regularidad cristalina causará que una fracción diferente de la intensidad del haz sea difractada hacia fuera, provocando una variación en la oscuridad de la imagen proyectada sobre una pantalla de visualización situada en la base del microscopio.

Una aplicación muy frecuente de TEM es la identificación de diversas estructuras de dislocación siendo posible también identificar diversas estructuras de frontera de grano.⁹

Para la utilización de la técnica TEM, las nanopartículas fueron dispersadas con ultrasonido en etanol. Una vez dispersadas en el líquido se dispusieron en rejillas especiales para TEM, el uso de tales rejillas y una eficiente dispersión del material en el líquido permitió obtener buenas micrografías de TEM donde las esferas son apreciadas claramente.

El microscopio usado para la determinación de micrografías de TEM, fue un equipo JEOL JEM-2010, operando con 200 keV.

⁹ J. F. Shakerford; Ciencia de materiales para ingenieros. Ed. Prentice Hall. 1992

Capítulo 4

Catálisis

En los procesos catalíticos heterogéneos, el catalizador es el corazón del sistema reaccionante. Se acostumbra definir el catalizador, como una sustancia que aumenta la velocidad de la reacción y permanece sin alterarse químicamente. En términos estrictos, cualquier sólido puede alterar la velocidad de una reacción química gaseosa. Si lo hace en forma positiva, recibe el nombre de catalizador y si la alteración es negativa, se nombra inhibidor o veneno.

Un buen catalizador debe reunir varias propiedades para ser de interés en un proceso químico, las más importantes son: Actividad selectividad y estabilidad. Aunque algunos catalizadores se usan en estado puro, la gran mayoría de ellos están formados por varios componentes, entre los cuales los más importantes son:

- a) El agente activo: Es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración en la reacción química.
- b) El soporte: Es una sustancia muy poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objeto principal es extender el área del objeto activo.
- c) Promotores: Son sustancias químicas que se agregan al catalizador con el objeto de mejorar sus cualidades. Dichas sustancias son muy poco activas catalíticamente o no lo son, pero adicionadas a un agente activo, aumentan significativamente su eficiencia.

Los óxidos de tierras raras, han sido usados como soportes estructurales y promotores electrónicos de la actividad, selectividad y estabilidad térmica de catalizadores metálicos. También se ha usado como catalizadores por si mismos, en particular el CeO_2 .

El CeO_2 es uno de los principales agentes activos en la formulación de catalizadores TWC. Desde hace tiempo, se reconoce su papel clave, como sistema amortiguador de las variaciones que se producen en la composición de oxígeno de la mezcla de gases de escape. Este efecto amplía la ventana de relaciones aire/combustible en que el catalizador es eficaz.

En esta tesis presentamos la acción oxidativa del CeO_2 sobre la acetona. Estudiamos la oxidación de acetona en la superficie activa del CeO_2 por medio de espectroscopía de infrarrojo y termogravimetría.

4.1 Espectroscopía de infrarrojo

En este trabajo la espectroscopía de infrarrojo fue utilizada para estudiar la absorción de la acetona en la superficie del CeO_2 debido a su influencia para catalizar reacciones.

Se humedecieron con acetona muestras de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ (sección 2.3) en un mortero y se molieron hasta evaporar el exceso de disolvente. Se repitió el procedimiento dos veces más con un tiempo aproximado de quince minutos entre cada una de las repeticiones. Con estas acciones se garantizó que el $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ fuera adsorbido en la superficie del material. El siguiente paso fue fraccionar el lote de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ saturado con acetona, el número de muestras de que se dispusieron fueron ocho, siete fueron sometidas a calentamiento con una rapidez de $5^\circ/\text{minuto}$ en una mufla. A distintas temperaturas se extrajo una muestra hasta llegar a 700°C . A cada muestra se le realizó espectroscopía de infrarrojo. Para evitar que la acción de la humedad del ambiente estropeará las muestras, cada una se colocó sobre un lecho desecador dentro de un frasco.

En la figura siguiente (6) se resume el procedimiento descrito anteriormente y se esquematiza en un diagrama de flujo.

El equipo de espectroscopía de infrarrojo con el que se realizaron los espectros para el lote de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ saturado con acetona fue un espectrofotómetro FTIR Perkin Elmer modelo 1605. Los resultados obtenidos se plasmaron en espectros de infrarrojo.

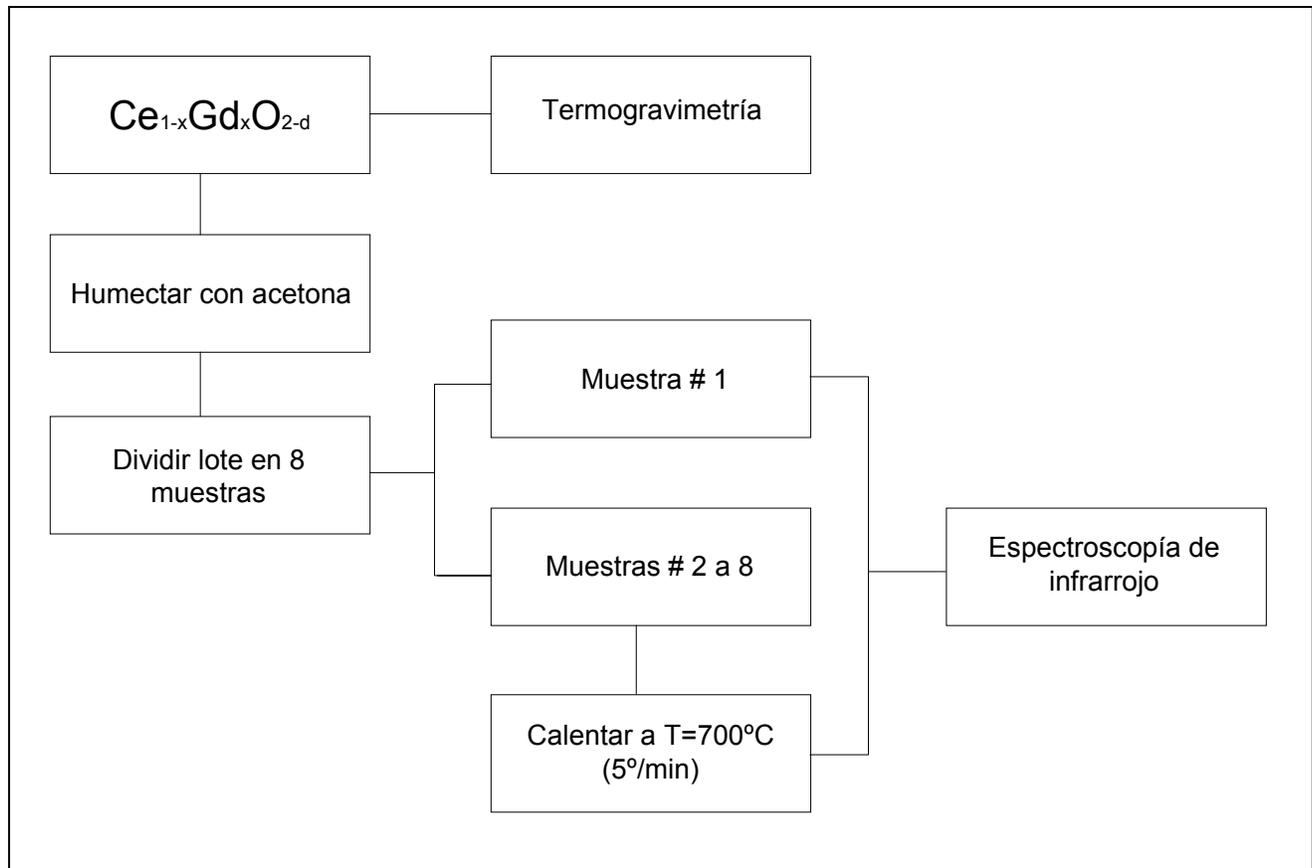


Figura 6 Diagrama de flujo que esquematiza el procedimiento seguido para estudiar la acción de la acetona en la superficie del $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$.

Un espectro de infrarrojo de un compuesto, es una representación gráfica de longitud de onda, frecuencia o número de onda, de una pequeña porción del espectro electromagnético, contra por ciento de transmitancia o absorbancia. La absorción de la radiación a una longitud de onda dada, origina un descenso en el %T, lo que se pone de manifiesto en el espectro en forma de un pico, también llamado banda de absorción.

En un compuesto, las moléculas absorben solamente a ciertas longitudes de onda características. Es de particular interés el hecho de que, las longitudes de onda a las cuales un compuesto absorbe energía radiante, depende de la estructura del compuesto. En los núcleos de los átomos que están enlazados por uniones covalentes, las moléculas al absorber radiación en la región infrarroja, presentan un estado vibracional excitado debido al aumento en la amplitud de las vibraciones.

Capítulo 5

Propiedades eléctricas

La existencia de defectos en los cristales iónicos explica la conductividad iónica que presentan estos materiales. La existencia de una posición vacante (catiónica o aniónica) en una red iónica permite que un ión (o catión) presente en su entorno más inmediato pase a ocupar esta posición vacante. Es como si las posiciones vacantes se desplazaran en sentido opuesto a los iones que las van ocupando. El resultado es una corriente eléctrica por transporte de iones en el interior de la red, llamada conductividad iónica¹⁰.

Las vacancias de oxígeno generadas por el dopado aliovalente con Gd son considerablemente móviles a altas temperaturas lo que le confiere al material la alta conductividad iónica que lo caracteriza.

5.1 Espectroscopía de Impedancia.

Una técnica alternativa ampliamente utilizada, para medir propiedades eléctricas, es la medición de impedancia, que se lleva a cabo en cerámicas, (llamaremos cerámica a una pastilla de óxido sinterizada). La impedancia puede ser medida en un intervalo de frecuencias y en diferentes regiones del material que se desea caracterizar, la medición de la impedancia es relativamente sencilla y aplicable a una infinidad de materiales y problemas¹¹.

Para la medición de impedancia se usó un analizador de impedancia HP modelo 4192A en un intervalo de frecuencia de 5Hz a 13MHz, y un control de temperatura de $\pm 1^\circ\text{C}$. La muestra a la que se determinó impedancia fue una pastilla sinterizada durante una hora a 1250°C , la densidad obtenida para esta pastilla fue del 80%.

Sabemos que:

La corriente (**I**) que se genera y el voltaje (**V**) que pasa en un elemento cerámico conductor están descritos por las ecuaciones 7 y 8.

¹⁰ Jaume Casabó I Gispert, Estructura Atómica y Enlace Químico. Ed, Reverte. 370-373.

¹¹ John T.S. Irvine, Derek C. Sinclair, Anthony R. West. Adv. Mater. 1990, 2 (3) 132-138

Ecuación 7

$$I = I_0 e^{-i\omega t}$$

Ecuación 8

$$V = V_0 e^{-i(\omega t + \phi)}$$

ω es la frecuencia angular.

t es el tiempo.

La impedancia establece la relación entre el voltaje y la corriente, de manera que, la impedancia la definimos como el cociente entre las dos.

Ecuación 9

$$Z = \frac{V_0 e^{-i(\omega t + \phi)}}{I_0 e^{-i\omega t}} = \frac{V_0}{I_0} e^{-i\phi}$$

Ecuación 10

Además en la forma cis.

$$Z = \frac{V_0}{I_0} (\cos \phi - i \operatorname{sen} \phi)$$

Ecuación 11

También se puede escribir como:

$$Z = Z_0 (\cos \phi - i \operatorname{sen} \phi)$$

Donde:

$$Z_0 = \frac{V_0}{I_0}$$

Ya que la impedancia por definición es una cantidad compleja, la impedancia puede separarse en una parte real y una parte imaginaria.

Ecuación 12

$$Z' = Z_0 \cos\phi$$

$$Z'' = Z_0 \sin\phi$$

La manera más sencilla de modelar una cerámica es considerar que tiene componentes resistivos y capacitivos atribuidos a las regiones, interior de grano o bulto y, frontera de grano. Las diferentes regiones de una cerámica se caracterizan con un resistor R y un capacitor C , conectado en paralelo formando un circuito como el de la figura 7.

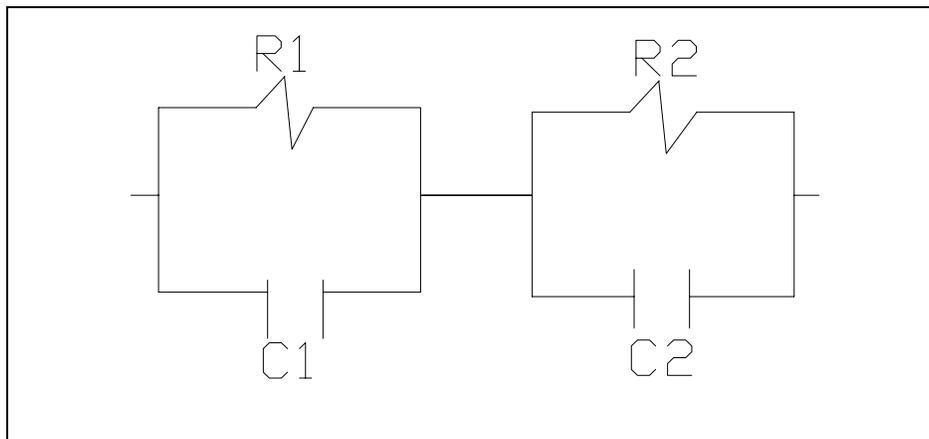


Figura 7 Circuito equivalente para una cerámica conductora. C_1 R_1 representan al interior de grano y C_2 y R_2 representan la frontera de grano.

El circuito equivalente más sencillo consiste en un capacitor (C_1) conectado en paralelo con un resistor (R_1) los que a su vez, están conectados en serie con otros dos elementos, C_2 y R_2 , conectados en paralelo entre sí. En este caso, la impedancia se puede calcular sencillamente en función de los elementos que componen el circuito.

La impedancia de un capacitor C es

Ecuación 13

$$Z = \frac{-i}{\omega C}$$

La impedancia de un resistor R es

Ecuación 14

$$Z = R$$

Además, la impedancia de elementos en serie se obtiene de acuerdo a:

Ecuación 15

$$Z = Z_1 + Z_2 + \dots + Z_n$$

La impedancia de elementos en paralelo se obtiene de acuerdo a:

Ecuación 16

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \dots + \frac{1}{Z_n}$$

La impedancia total, -en un circuito equivalente- se obtiene mediante la ecuación 17, la cual resulta de la suma en serie de los elementos C₁ R₁ y C₂ R₂ en paralelo.

Ecuación 17

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{R_1} + \frac{-i}{\omega C_1}} + \frac{1}{\frac{1}{R_2} + \frac{-i}{\omega C_2}}$$

La ecuación 18 se obtiene de un tratamiento algebraico a la ecuación 17 esto queda:

Ecuación 18

$$Z = \frac{R_1}{(R_1 \cdot \omega \cdot C_1)^2 + 1} + \frac{R_2}{(R_2 \cdot \omega \cdot C_2)^2 + 1} - \left[\frac{R_1^2 \cdot \omega \cdot C_1}{(R_1 \cdot \omega \cdot C_1)^2 + 1} + \frac{R_2^2 \cdot \omega \cdot C_2}{(R_2 \cdot \omega \cdot C_2)^2 + 1} \right] \cdot i$$

Esta ecuación se usa para obtener la impedancia del circuito equivalente de la figura 7. (Ver figura 30 mas adelante)

La conductividad eléctrica total de una cerámica es la suma de las resistividades del interior de grano y de frontera de grano¹². En gráficas de impedancia compleja típica, para cuerpos sinterizados en aire, es posible identificar las resistividades del interior de grano y de frontera de grano, por semicírculos visibles en las gráficas de impedancia. Un arco en $C \approx 10\text{pF}$ es asignado a la polarización del interior de grano, y un arco en $C \approx 10\text{nF}$, es asignado a la polarización de la frontera de grano.

Los resultados de impedancia tienen; parte real Z' (resistiva) y parte imaginaria Z'' (capacitiva); esto se representa en una gráfica de Argand o Cole-Cole y se obtiene un semicírculo característico para cada circuito. Ver figura 31.

Usando la tabla 2 como referencia, es posible identificar y asignar la región por la cual están dominados los fenómenos responsables de la capacitancia en función de la magnitud de la misma.

Tabla 1. Evaluaciones de capacitancia, y su posible interpretación. Según Irvine, Sinclair y West¹²

Capacitancia (F)	Fenómeno responsable
10^{-12}	Interior de grano (bulto)
10^{-11}	Segunda fase.
$10^{-11}-10^{-8}$	Frontera de grano.
$10^{-10}-10^{-9}$	Ferroeléctricos.
$10^{-9}-10^{-7}$	Capa superficial.
$10^{-7}-10^{-5}$	Interfase del electrodo simple.
10^{-4}	Reacciones electroquímicas.

¹² John T.S. Irvine, Derek C. Sinclair, Anthony R. West. Adv. Mater. 1990, 2 (3) 132-138.

Capítulo 6

Resultados

6.1 Experimental.

6.1.1 Análisis termogravimétrico.

El principio fundamental del análisis térmico diferencial se observa en los termogramas, donde cierta cantidad de materia se somete a calentamiento controlado y dependiendo del comportamiento de la materia se puede cuantificar la humedad de la muestra y las aguas de hidratación.

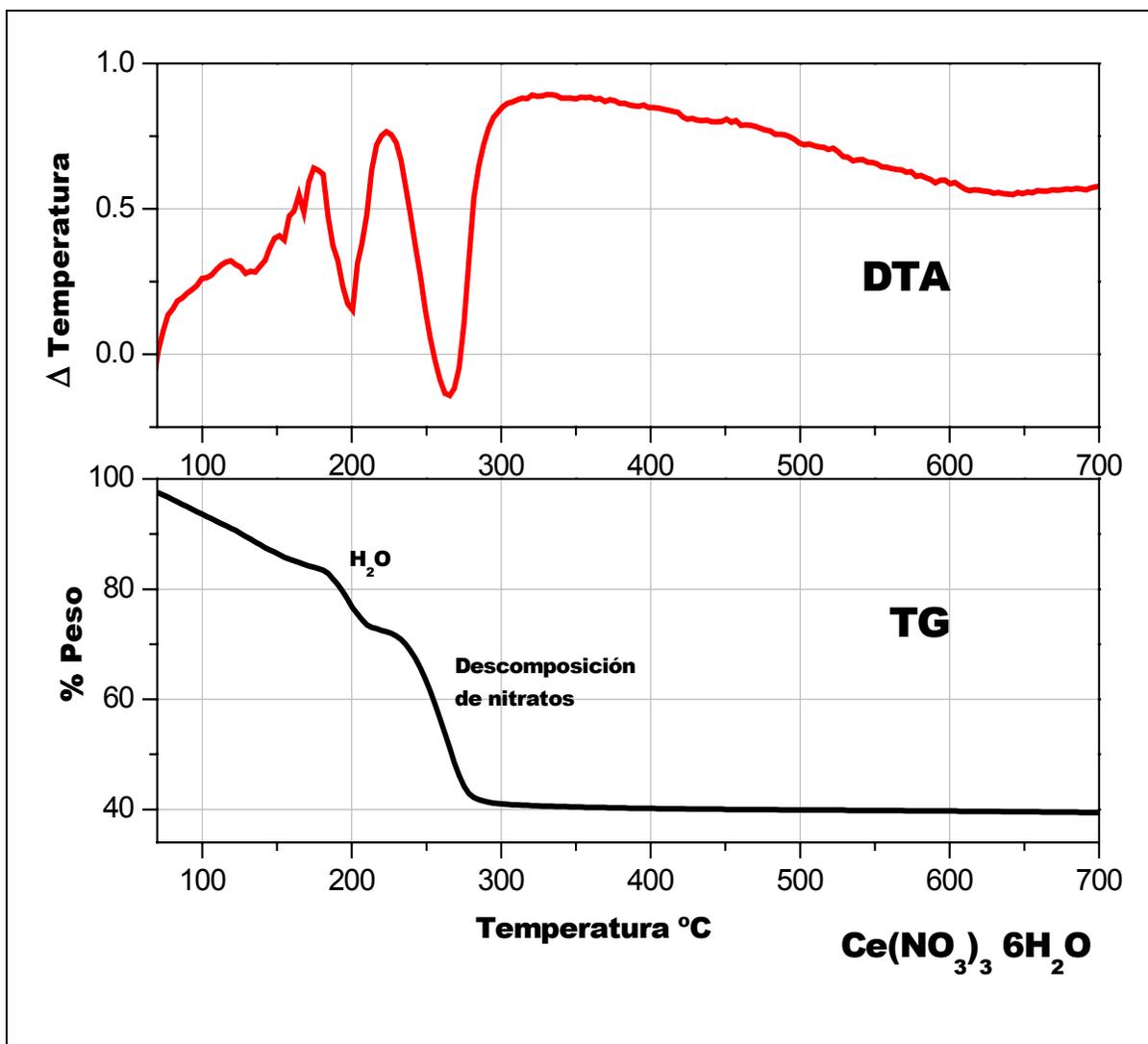


Figura 8. Gráfica de análisis térmico para el nitrato de cerio hexahidratado. Determinación realizada con una velocidad de calentamiento de $5^\circ/\text{min}$ en aire.

En la parte superior de las figuras 8 y 9, se ilustra en el análisis térmico diferencial, y en la parte inferior, el análisis termogravimétrico de nitrato de cerio y nitrato de gadolinio hexahidratados, respectivamente.

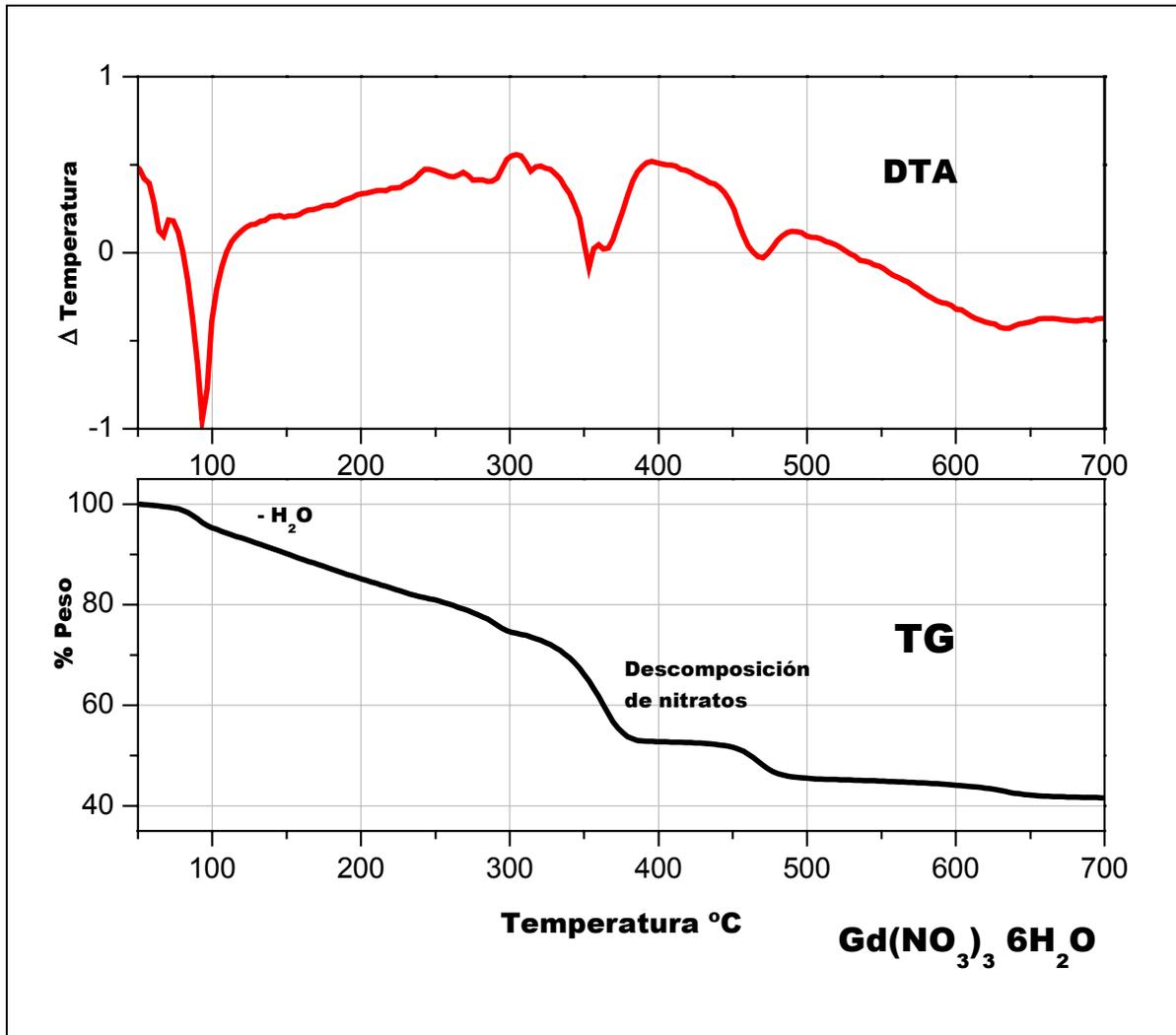


Figura 9. Gráfica de análisis térmico para el nitrato de gadolinio hexahidratado.

En ambas figuras 8 y 9 los cambios identificados refieren sólo dos etapas. En la primera a una temperatura cercana a 100°C las aguas de hidratación son evaporadas, en la segunda etapa a una temperatura entre 350°C y 450°C –más evidente en la figura 9- los nitratos se reducen completamente hasta la formación de óxidos, mediante un proceso exotérmico. Con esta información determinamos la cantidad exacta de agua de hidratación en los nitratos.

6.1.2 Sinterizado.

Uno de los aspectos importantes fue la preparación de pastillas densas para la determinación de propiedades conductoras del material. Se hicieron pruebas de sinterizado a fin de obtener muestras bastante densas. Para ello se emplearon polvos de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ preparados de acuerdo a la sección 2.3. En la tabla número 2 se proporciona una comparación de diferentes métodos de sinterizado y las densidades logradas.

Tabla 2 Condiciones de sinterizado por diferentes métodos recopilados por Ralph¹³.

<i>MÉTODO DE SÍNTESIS</i>	<i>TEMPERATURA DE SINTERIZADO °C</i>	<i>TIEMPO DE SINTERIZADO (Horas)</i>	<i>% DENSIDAD</i>
COMBUSTIÓN	1250	1	90¹⁴
	1500	3	85
MEZCLA DE ÓXIDOS	1450	15	94
	1650	15	95
COPRECIPITACIÓN	1500	6	95
	1200	4	96

En este trabajo las pruebas de sinterizado comprendieron altas temperaturas y tiempos cortos, lo que proporcionó una densidad aceptable $\approx 90\%$ y con un menor tiempo requerido respecto de otros métodos existentes, siendo esto favorable a nuestros objetivos.

Para su uso como electrolito sólido, es importante que el óxido de cerio pueda prepararse como material muy denso. Por eso llevamos a cabo pruebas de sinterizado.

¹³ J. Ralph, PhD Thesis, University of London, 1997

¹⁴ Datos experimentales de este trabajo

6.2 Difracción de rayos X

Del análisis de difractogramas y con la ecuación de Scherrer se pudo obtener el tamaño de partícula de las muestras sintetizadas. Para ello a algunas muestras se les tomó el patrón de XRD en polvos (sección 3.1). Los resultados se resumen y discuten más adelante en la tabla 3. Los difractogramas de las muestras seleccionadas presentan similitudes estructurales cualitativas y cuantitativas debido a que se usaron las mismas condiciones experimentales para garantizar que fueran comparables entre sí.

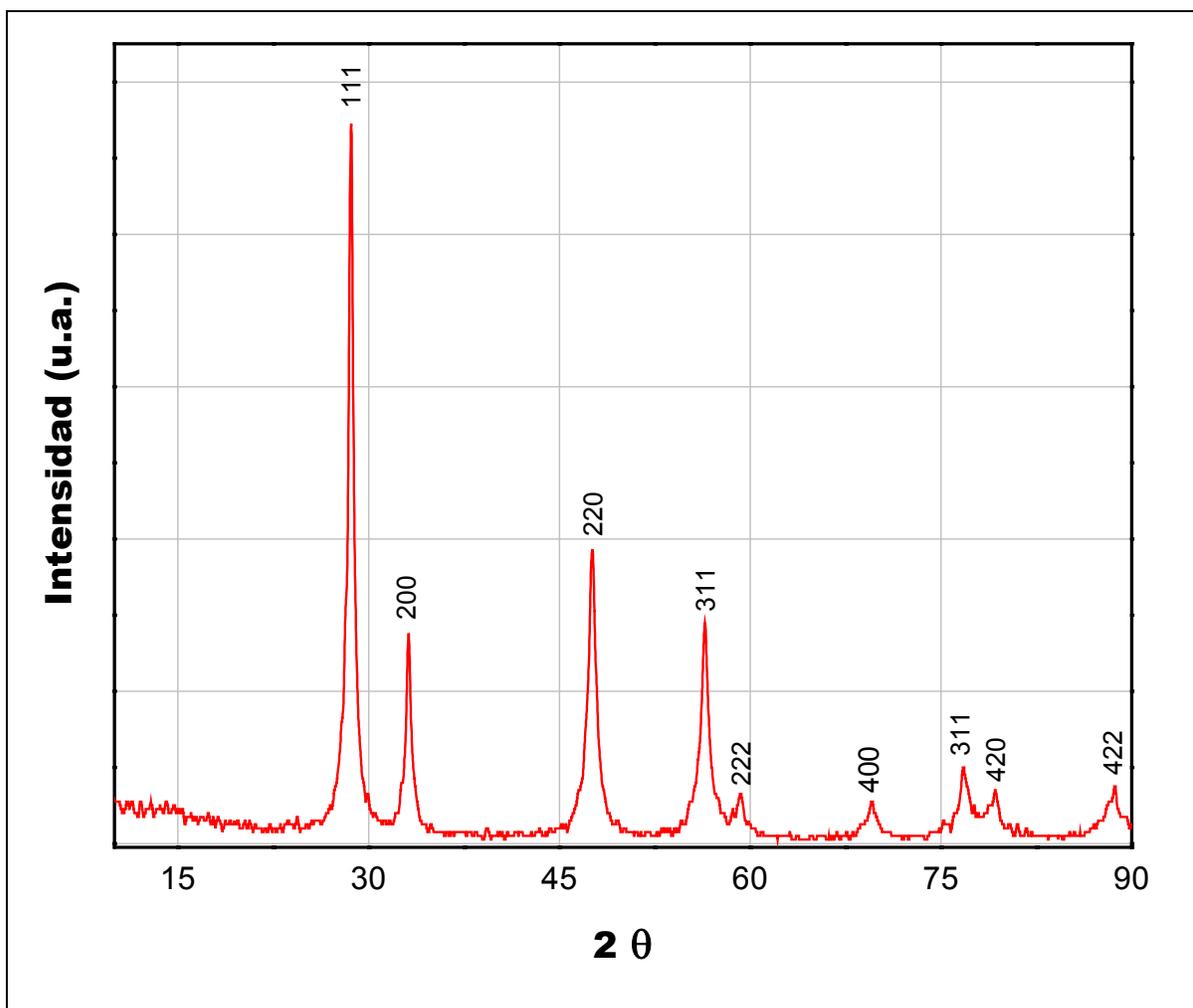


Figura 10. Difractograma de polvo nanocrystalino de CeO_2 .

El difractograma de la figura 10, corresponde a las reflexiones ocasionadas por una muestra de polvo de CeO_2 sintetizado por combustión.

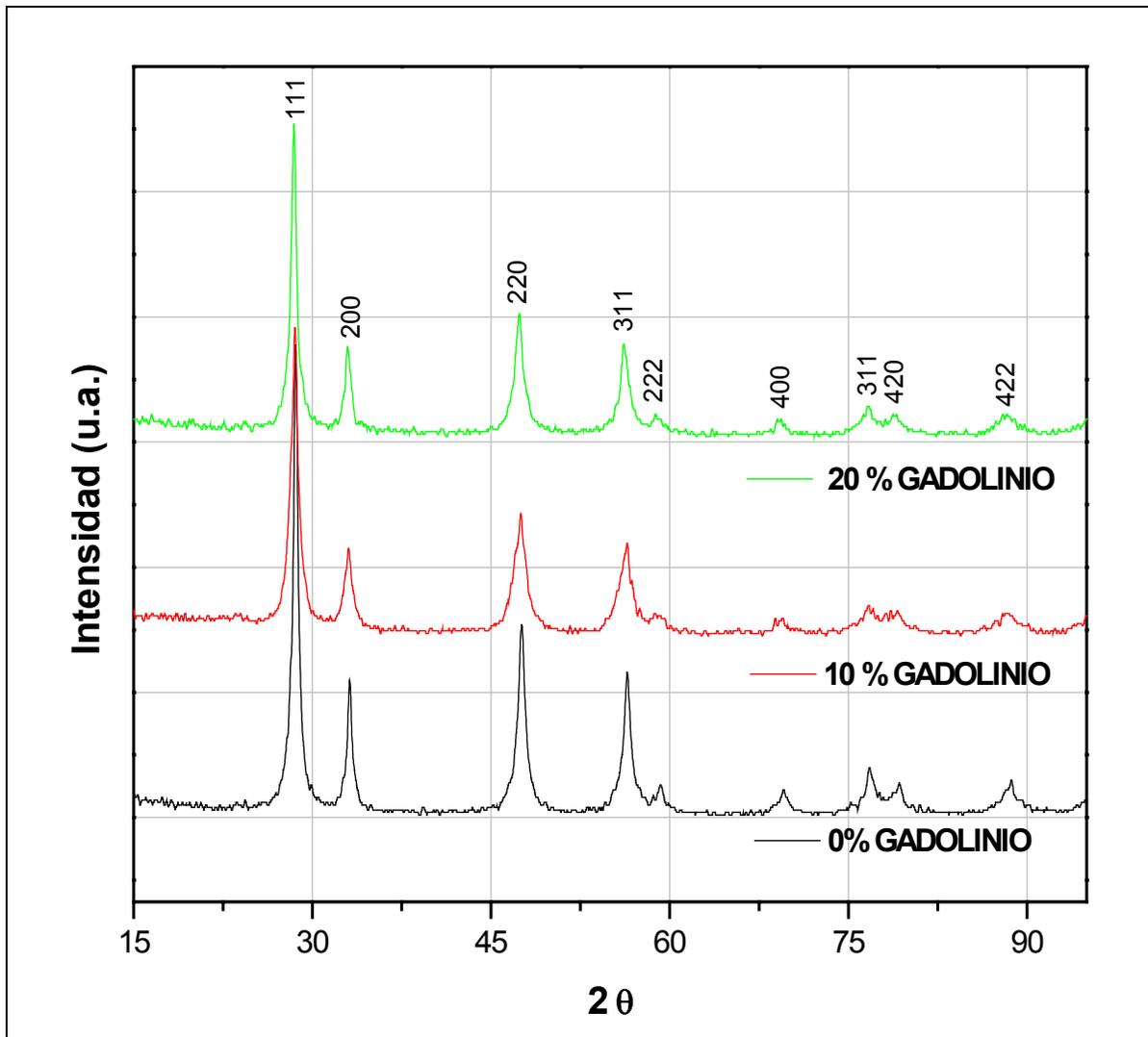


Figura 11. Difractograma del CeO_2 en sus diferentes cantidades de dopado. Nótese que las reflexiones son anchas lo que indican la naturaleza nanocrystalina de los polvos.

El difractograma de la figura 11, muestra tres patrones para muestras características de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$. Se observa que el material es altamente cristalino así mismo se aprecian reflexiones claras. La base de estas reflexiones son anchas y definidas, lo cual indica un tamaño de partícula pequeño.

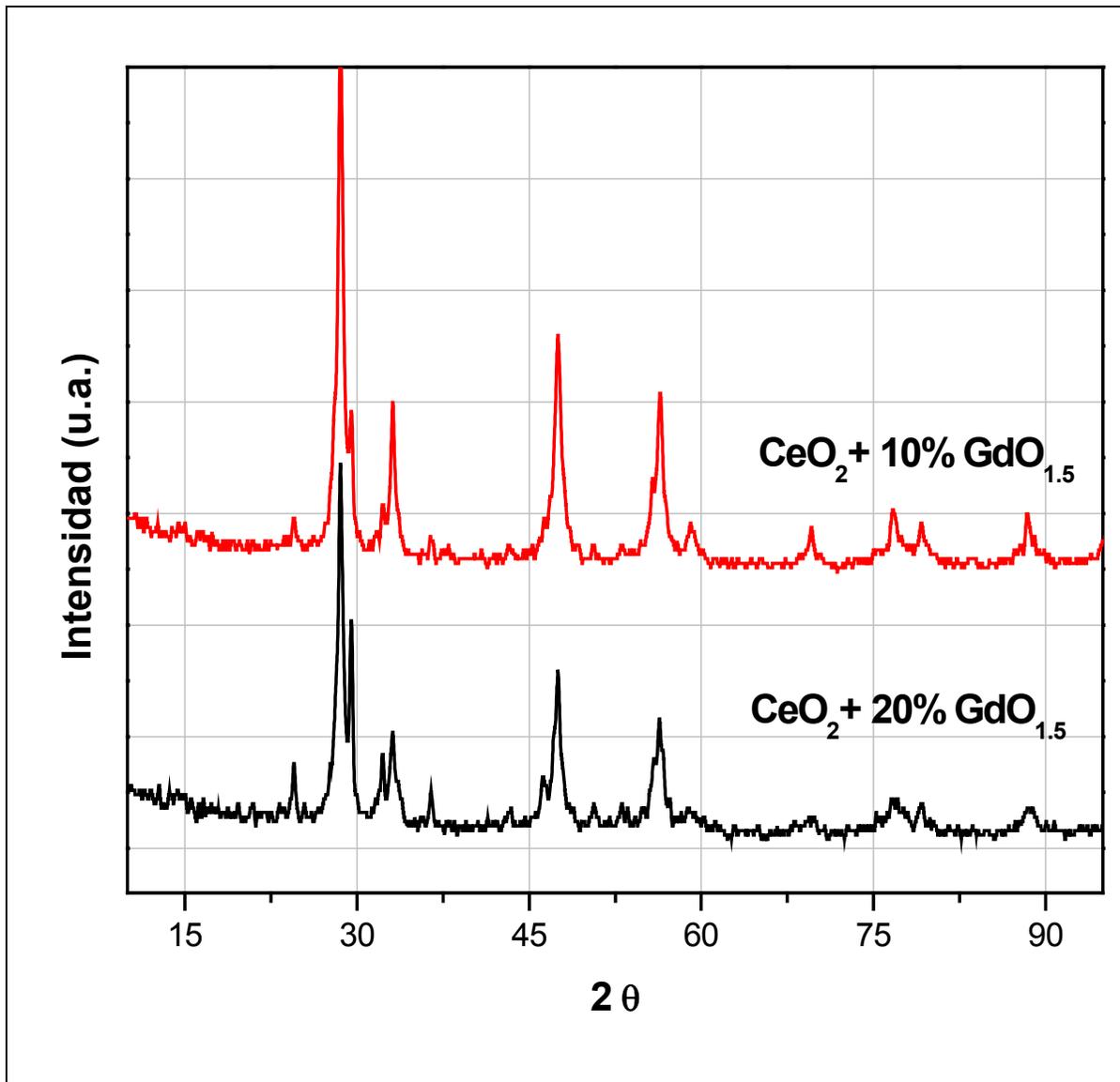


Figura 12. Difractograma. Se mezclaron los óxidos correspondientes para la obtención del CeO_2 + 10% y 20% (mol) de $GdO_{1.5}$.

En la figura 12, se presenta el difractograma para una mezcla mecánica de CeO_2 con 10% y 20% de $GdO_{1.5}$. La muestra fue preparada haciendo una mezcla mecánica de los óxidos precursores. Se preparó cada óxido por combustión por separado y una vez que se obtuvieron se mezclaron manualmente las cantidades necesarias para que al realizar XRD, los resultados obtenidos pudieran ser comparados con los obtenidos para las muestras de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ –dopaje *in situ*–

Las reflexiones observadas en el difractograma de la figura número 12 a diferencia del de la figura anterior (11), no están definidas claramente; esto debido a la existencia de fases diferentes. Aparecen reflexiones que corresponden al Gd_2O_3 y otras tantas que son apreciadas como ruido.

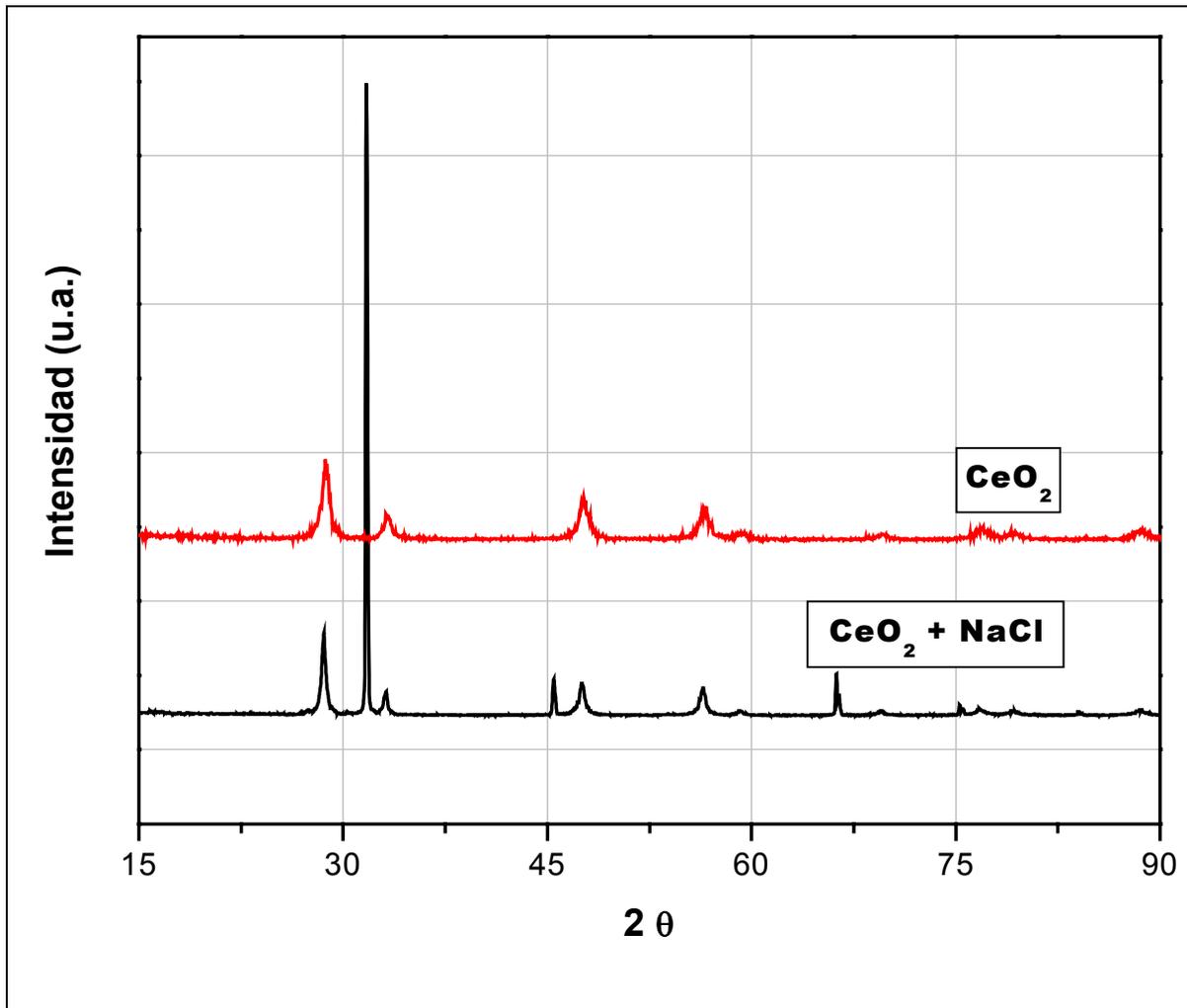


Figura 13. Difractograma de CeO_2 y óxido de cerio con cloruro de sodio. La reflexión más grande corresponde al NaCl que es altamente cristalino.

Se determinó el tamaño de partícula con la ecuación de Scherrer para todas las muestras con uno de los métodos más apropiados para determinar el tamaño de partícula, y con la intención de tener un parámetro de comparación de resultados, se realizó un difractograma en donde, a una muestra de CeO_2 , se le incorporó una cantidad equivalente de cloruro de sodio. Dicho difractograma se representa en la figura 13. Se eligió NaCl por

ser altamente cristalino y también porque se comporta como patrón de referencia interno en la identificación de redes cristalinas.

Si se compara el difractograma de CeO_2 con el de CeO_2 mezclado con cloruro de sodio, encontramos que las reflexiones características del NaCl son grandes, y están mejor definidas, respecto a las del CeO_2 quedando de manifiesto la cristalinidad del patrón de referencia interno.

De acuerdo a los resultados obtenidos en cuanto a tamaño de partícula determinado por XRD y la ecuación de Scherrer, el CeO_2 al ser dopado, aumenta su tamaño de partícula. Al existir aumento en la distancia interplanar, el parámetro de red aumenta. Ver tabla 3.

Tabla 3 Propiedades de las partículas de CeO_2 nanoestructurado preparado por combustión con urea.

	TAMAÑO DE PARTÍCULA nm (XRD)	ÁREA SUPERFICIAL m²/g (XRD)	ÁREA SUPERFICIAL m²/g (BET)	PARÁMETRO DE RED Å
CeO_2	11	76	32	5.3980 ± 0.0024
$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$	13	64	21	5.4120 ± 0.0016
$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.90}$	16	52	18	5.4230 ± 0.0007
CeO_2^{15}	100	--	--	5.4124 ± 0.0013

En la tabla 3 se reportan también las áreas superficiales obtenidas por dos métodos: XRD y adsorción de gas. En el primero de ellos, se requirió del tamaño de partícula y la consideración de que las nanopartículas son esféricas. En adsorción de gas acudimos a las ecuaciones de la isoterma tipo BET, para la obtención del área superficial. En ninguno de los casos estudiados el área obtenida es idéntica pero esto no implica que el resultado sea incorrecto, este fenómeno puede deberse a cierta aglomeración entre las

¹⁵ Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 20, 38 (1983)

nanopartículas, tal como lo reporta Mohamed I. Zaki¹⁶. Esta aglomeración fue comprobada por microscopía electrónica.

6.2.1 Parámetros de red.

El interés por ocuparnos del parámetro de red se debe a que está estrechamente vinculado con la distribución de los átomos dentro de la red. Lo que le confiere propiedades físicas y químicas importantes que dependen de la relación entre el parámetro de red, el tamaño de partícula y las vacancias de oxígeno presentes en la muestra de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$.

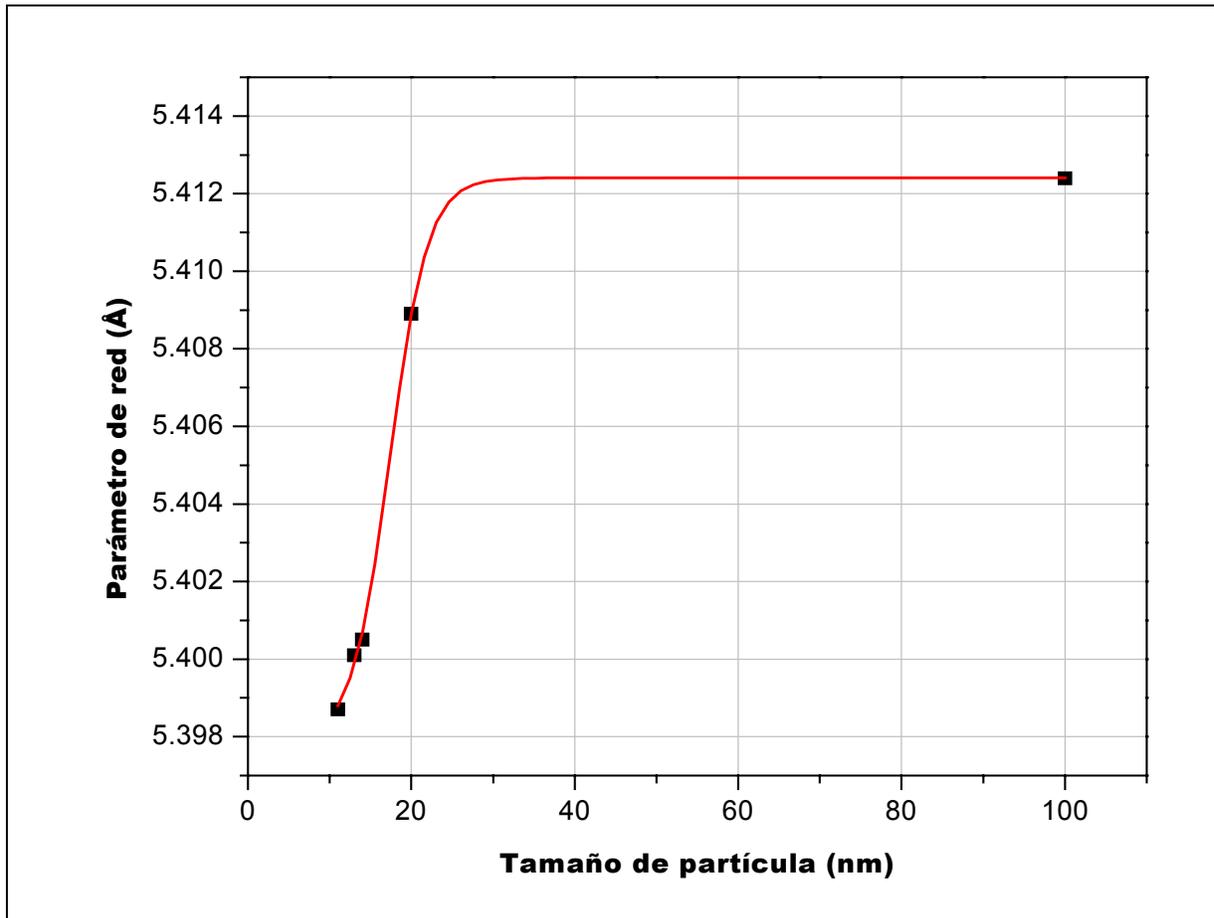


Figura 14 Distribución del parámetro de red respecto el tamaño de partícula.

¹⁶ M. I. Zaki. Colloids Surf A., 2001, 190, 261-274

De acuerdo a la figura 14 existe una dependencia entre el tamaño de partícula y el tamaño de la celda o parámetro de red, cabe aclarar que este comportamiento únicamente es aplicable a muestras de CeO_2 puro y no en su estado dopado.

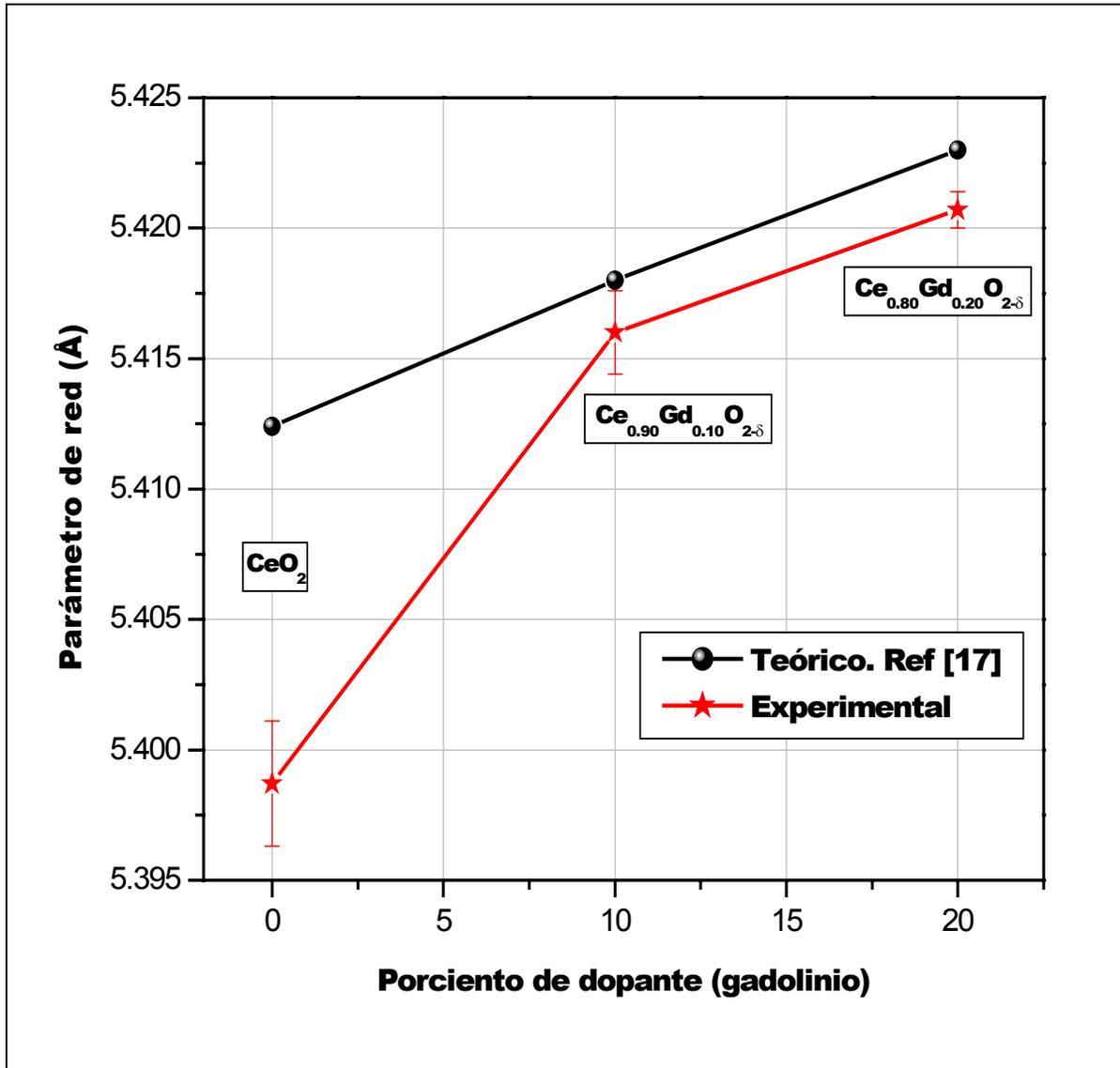


Figura 15 Parámetros de red teóricos y experimentales para el $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$. Esta gráfica contiene estadísticamente posibilidades y / o desviaciones del parámetro de red experimental.

En la figura 15 se encuentra graficado el parámetro de red en función de la cantidad de dopante. Se observó que al aumentar la cantidad de dopado el parámetro de red se va acercando al reportado teóricamente. Se puede apreciar claramente que no sólo se reporta el parámetro de red experimental, sino también las desviaciones estadísticamente

determinadas. También es posible que se acerque al teórico (fichas JCPDS)¹⁷ porque el tamaño de partícula es cada vez más grande y entonces no se ve afectado por el tamaño de las nanopartículas. Sin embargo se observa que los parámetros de red experimentales de la figura 15 son siempre menores al parámetro de red teórico.

Experimentalmente los datos obtenidos y los reportados teóricamente discrepan un poco, esto es debido a que la estructura nanométrica es distinta, esto no es del todo adverso ya que estadísticamente es favorable a nuestros propósitos.

6.3 Adsorción de gas y propiedades texturales.

La información aportada por el equipo de adsorción de gas proporciona una isoterma BET del tipo cuatro, en donde la adsorción y la desorción se llevan a cabo a presiones diferentes, siendo la desorción la que menor presión requiere para llevarse a cabo. El tipo de isoterma se refiere a la forma de la misma y en ello está implicado la forma y distribución de poros en la muestra. Esta información que aporta el equipo de determinación de área superficial es relevante dada la aplicación de CeO_2 nanoestructurado.

Aquí se empleó el método más común para medir áreas superficiales, que se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida¹⁸. Se cuantificó la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en el punto de ebullición normal en un intervalo de presiones inferiores a una atmósfera. De ahí, se determinó el área superficial del $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$, y de este mismo análisis se obtuvo la distribución de poros de la muestra.

En la Figura 16, se muestran tres isotermas que corresponden al $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$. Las tres isotermas BET guardan mucha semejanza entre sí; sólo se diferencian por la cantidad de nitrógeno adsorbido que es directamente proporcional a la superficie de la muestra.

¹⁷ Fichas JCPDS 81-0792, 75-0161 y 75-0162.

¹⁸ J. M. Smith, Chemical Engineering Kinetics. McGraw Hill, pp 326-361.

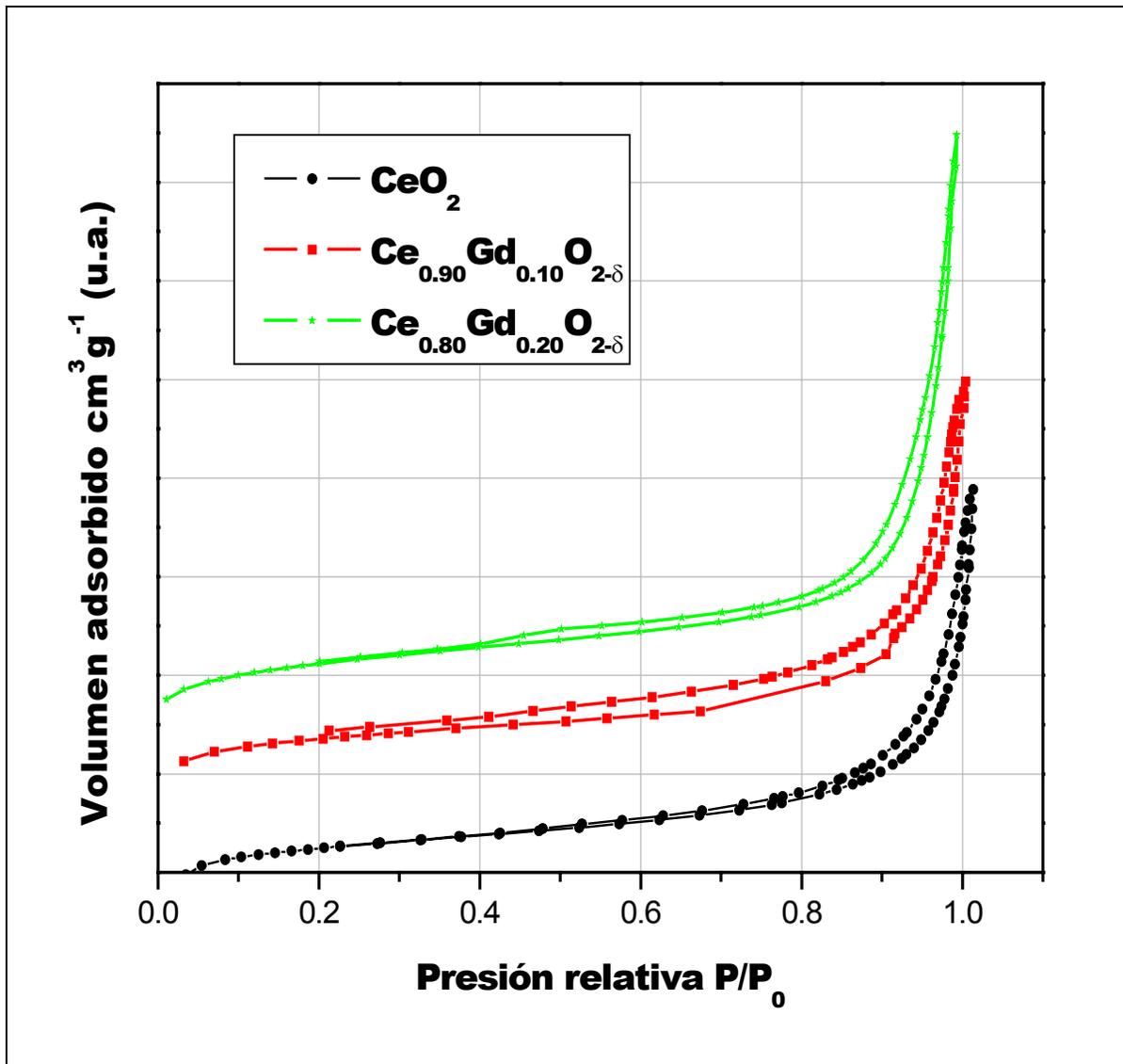


Figura 16 Isothermas tipo BET. Adsorción física del $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ y CeO_2 . La adsorción y desorción se llevan a cabo a presiones menores a 1 atmósfera. El volumen de nitrógeno gaseoso, adsorbido y desorbido, depende de la presión de la muestra.

Las propiedades texturales también son proporcionadas por la misma determinación de adsorción de nitrógeno. Como propiedades texturales se entiende la distribución de poros dentro de la muestra. Esta distribución de poros, se refiere al tamaño que van a tener los poros en función de la cantidad de nitrógeno que adsorbe cada poro. De acuerdo a esta distribución en la figura 17 los poros, que estamos considerando tienen una dimensión entre 30 y 40 nm. La cantidad de nitrógeno adsorbido varía como la cantidad de dopante en la muestra.

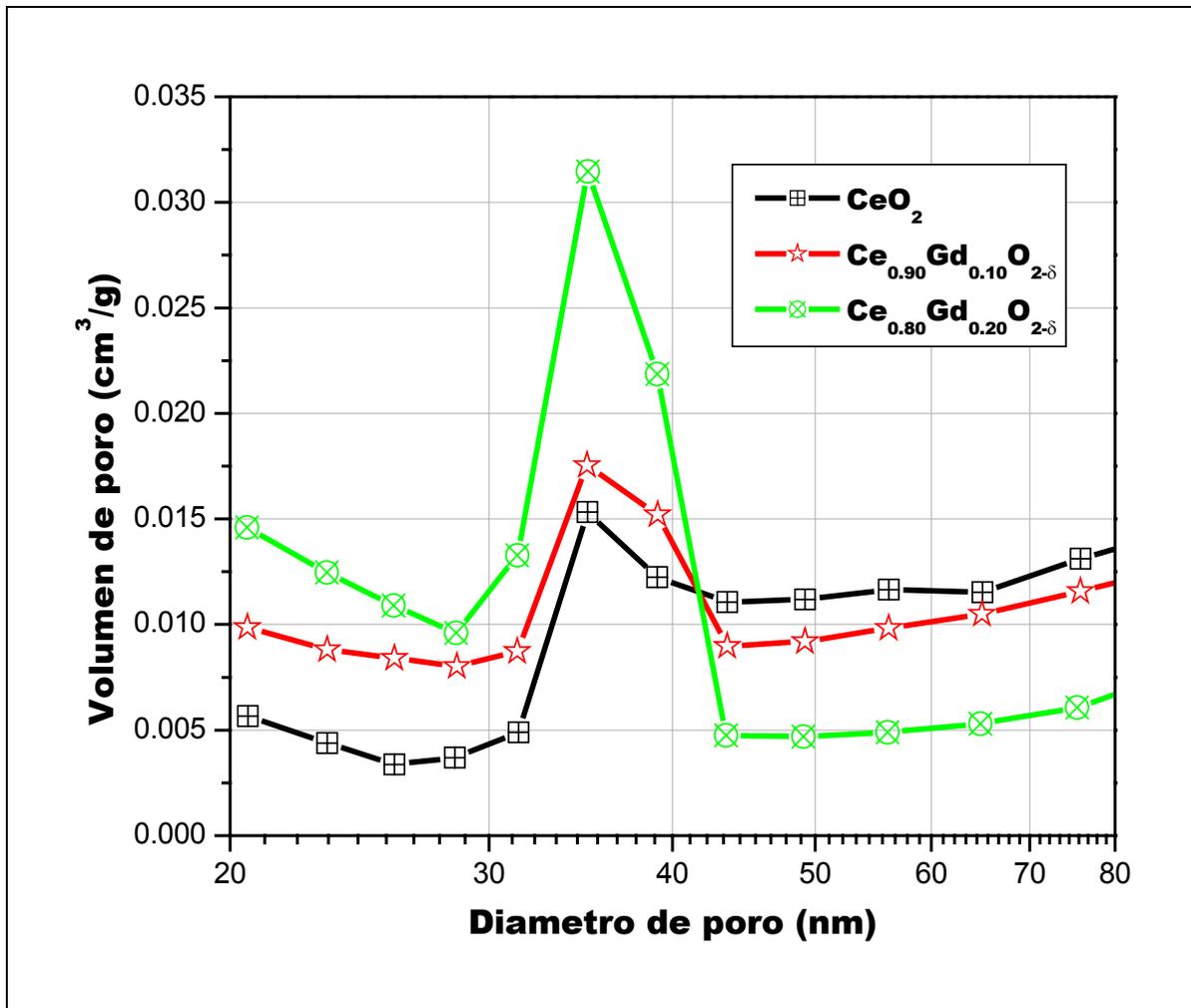


Figura 17 Distribución del tamaño de poro respecto al volumen adsorbido de gas para el $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$

6.4 Microscopía electrónica

Respecto a los resultados obtenidos por SEM y TEM, sólo se puede afirmar que las imágenes lo plasman de manera fehaciente, por ello se presenta una colección de micrografías recopiladas por medio de microscopía electrónica.

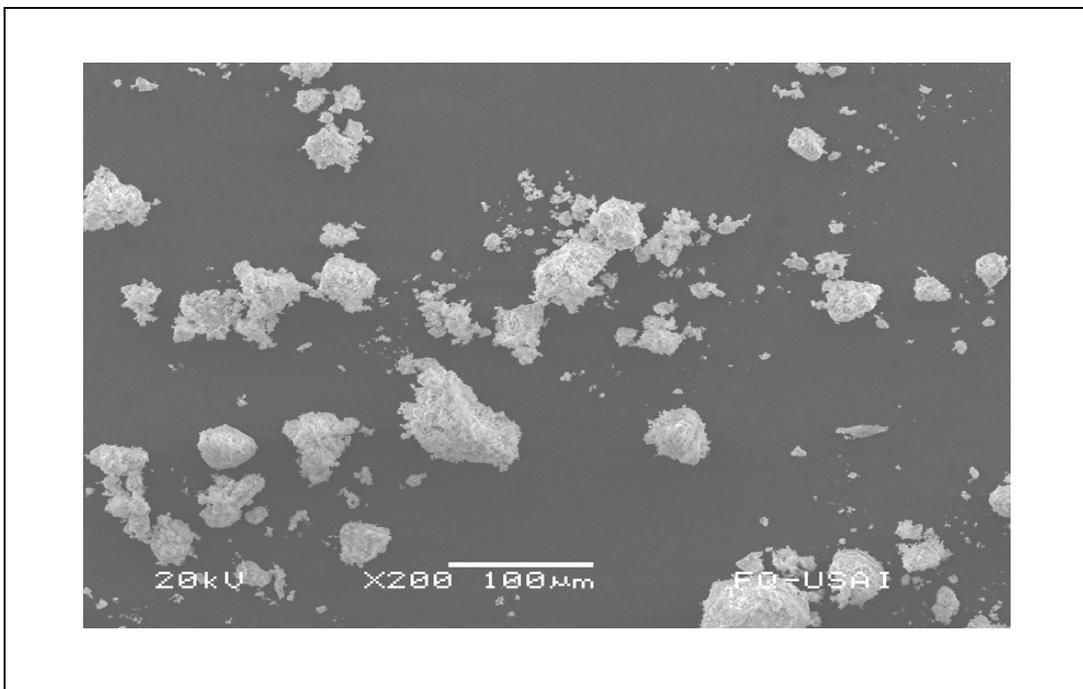
Estas imágenes son prueba fehaciente de que por medio de la síntesis por combustión se obtuvieron nanopartículas de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$. A continuación, muestro una colección de las imágenes de microscopía electrónica de barrido.

El principal motivo por el cual se realizó SEM, fue conocer la morfología de las muestras de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ objetivo que sí se alcanzó mediante esta metodología. Se

observó una alta aglomeración presentada en las muestras analizadas. Además se realizó TEM a las muestras sometidas a SEM, para obtener detalles más finos.

6.4.1 Microscopía electrónica de barrido

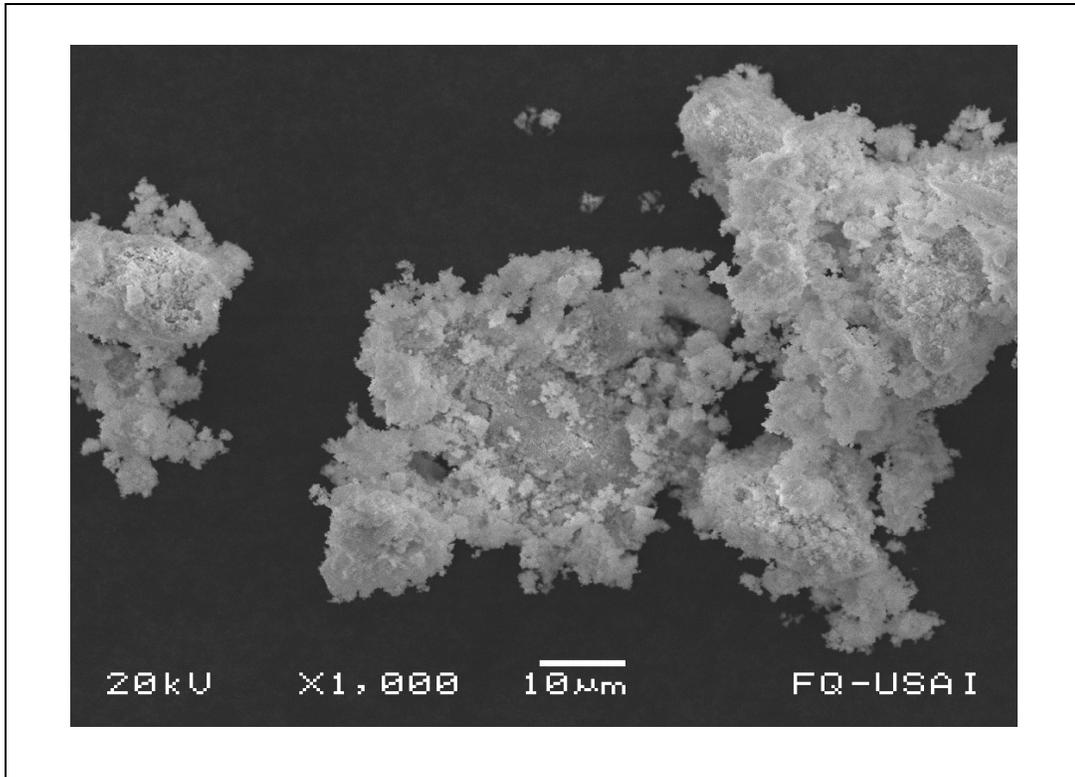
Mediante un análisis por micrografías de SEM del material sintetizado se intentó determinar la morfología de diferentes muestras de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$. Sin embargo la morfología a escala nanométrica no pudo ser determinada completamente, muestra de ello son las siguientes micrografías.



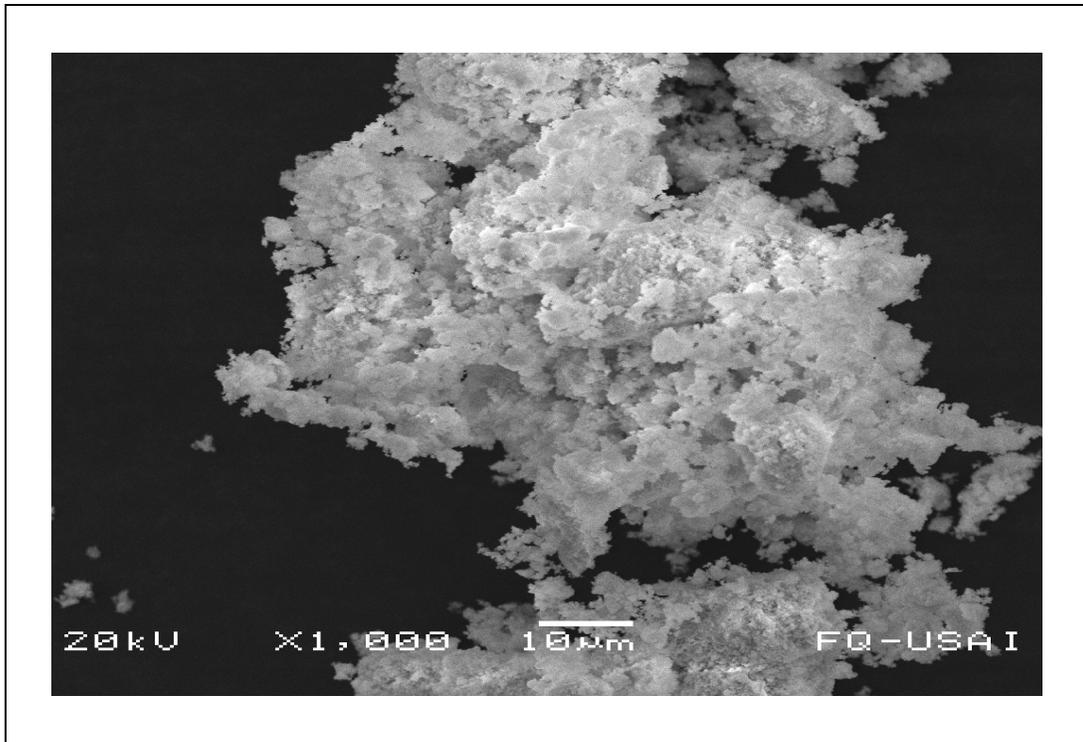
Micrografía 1 Fotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido para CeO_2 dopado. Nanopartículas aglomeradas, formando cúmulos, en ambas micrografías, no se distinguen formas geométricas.

En la micrografía 1, se muestra una imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido para $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ $x=0.20$. Se observa una muestra altamente aglomerada. En la micrografía 2 las nanopartículas son las mismas que las mostradas en la micrografía 1. La única diferencia radica en la posición y acercamiento mediante el cual fueron logradas dichas imágenes.

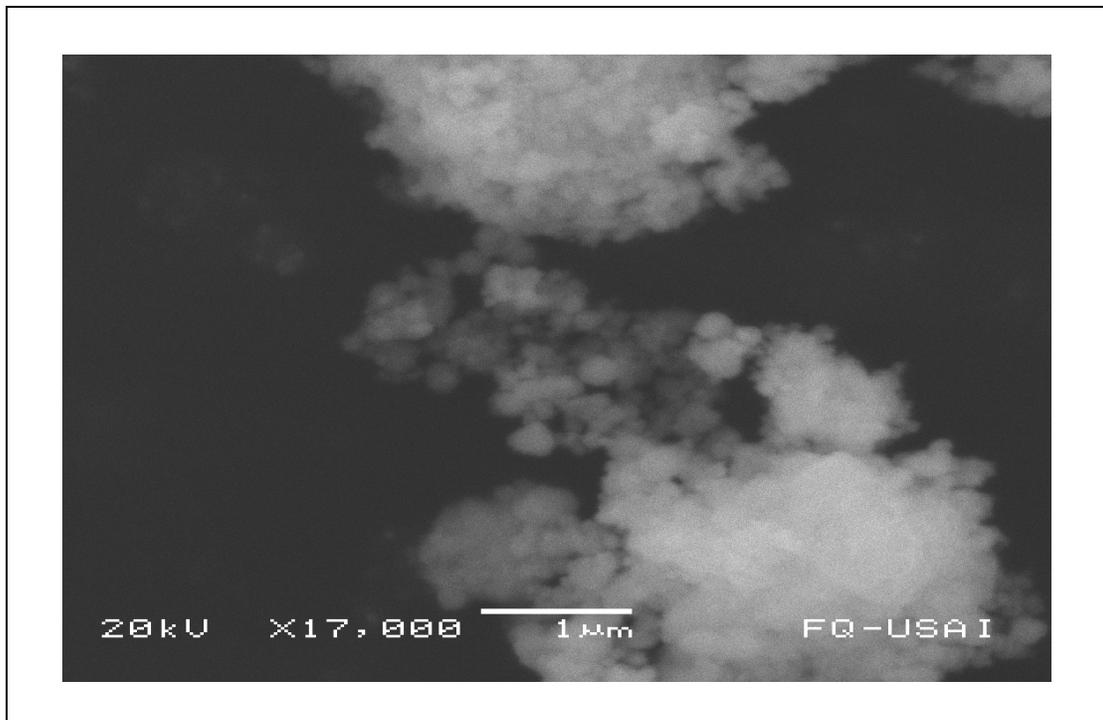
Las micrografía 2 correspondiente a $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ $x=0.20$ y la micrografía 3 para $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ $x=0.10$, muestran nanopartículas obtenidas por SEM a 20kV a semejantes ampliaciones. A pesar de que la composición de las micrografías 2 y 3 es distinta, no observamos diferencias que sean ampliamente perceptibles.



Micrografía 2. Obtenida por microscopía electrónica de barrido. Se observan partículas aglomeradas.

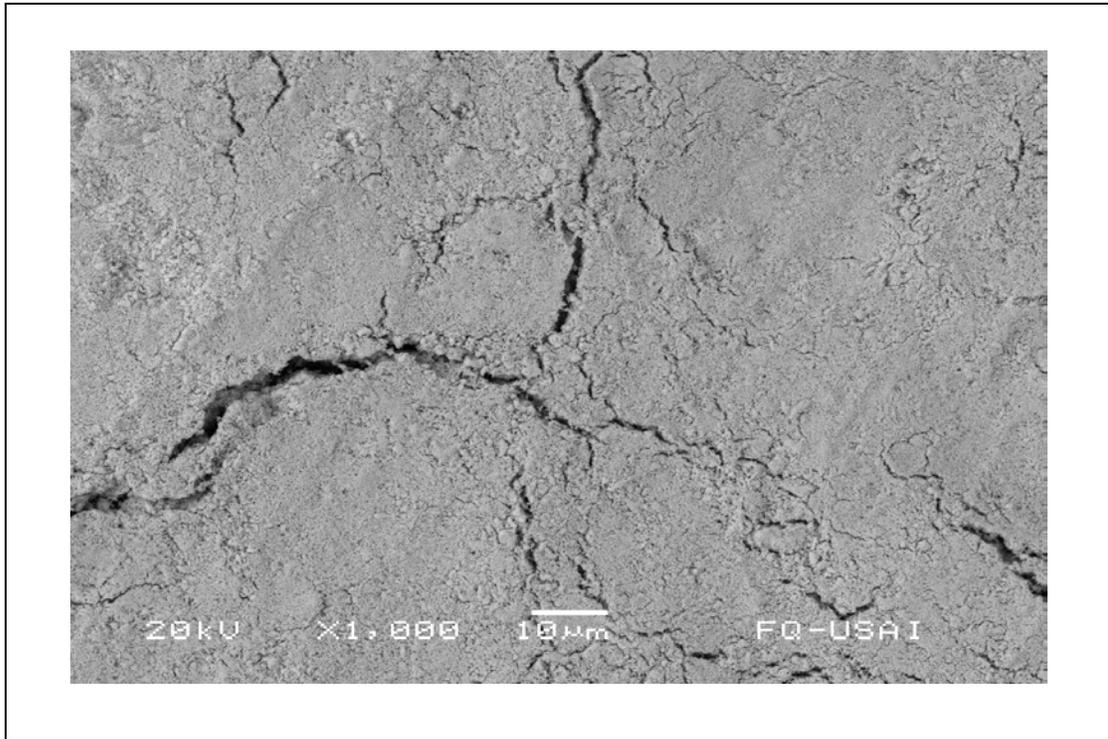


Micrografía 3. Esta es una porción grande de CeO_2 donde las partículas que lo forman están aglomeradas por lo que no se puede distinguir su forma y tamaño.



Micrografía 4. Se observan partículas cuya composición es de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ $x=0.10$, presentan forma esférica, todas ellas están aglomeradas.

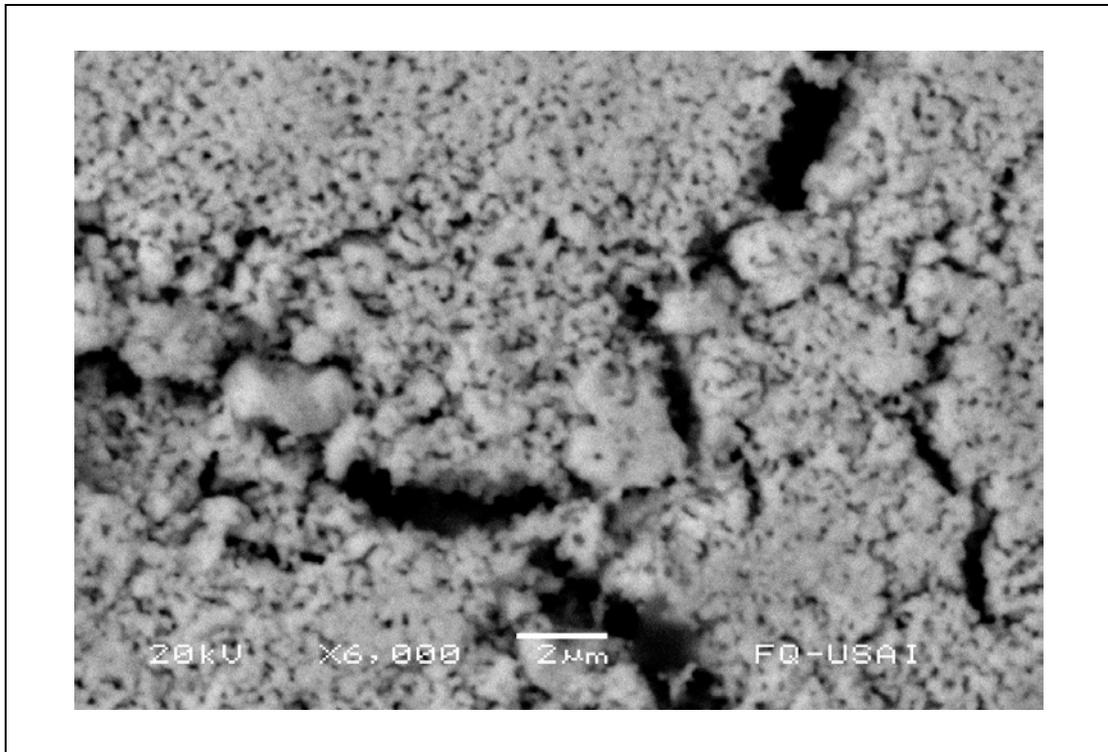
La micrografía 4 fue tomada a 17000 aumentos, se observa más eficientemente la morfología de la muestra, aunque no con la claridad deseada. En este acercamiento pequeñas esferas aglomeradas y amontonadas entre sí son observadas.



Micrografía 5. Fisura en la superficie de una pastilla de CeO_2 . Esta pastilla fue sinterizada. No se distingue tamaño de grano.

A manera de ilustración, se realizaron las micrografías 5 y 6, obtenidas para una pastilla sinterizada cuya densidad fue alrededor del 80% respecto la densidad teórica. En la micrografía 5 se observan grietas en la superficie, no necesariamente producto de un sinterizado incompleto, puede ser producto de un sinterizado rápido lo que produjo sin embargo tensiones mecánicas.

En la micrografía 6, la fisura o grieta encontrada en la pastilla hace evidente el deficiente sinterizado realizado a la misma. Por ello, en la muestra, no puede observarse orden en las partículas que conforman la pastilla.

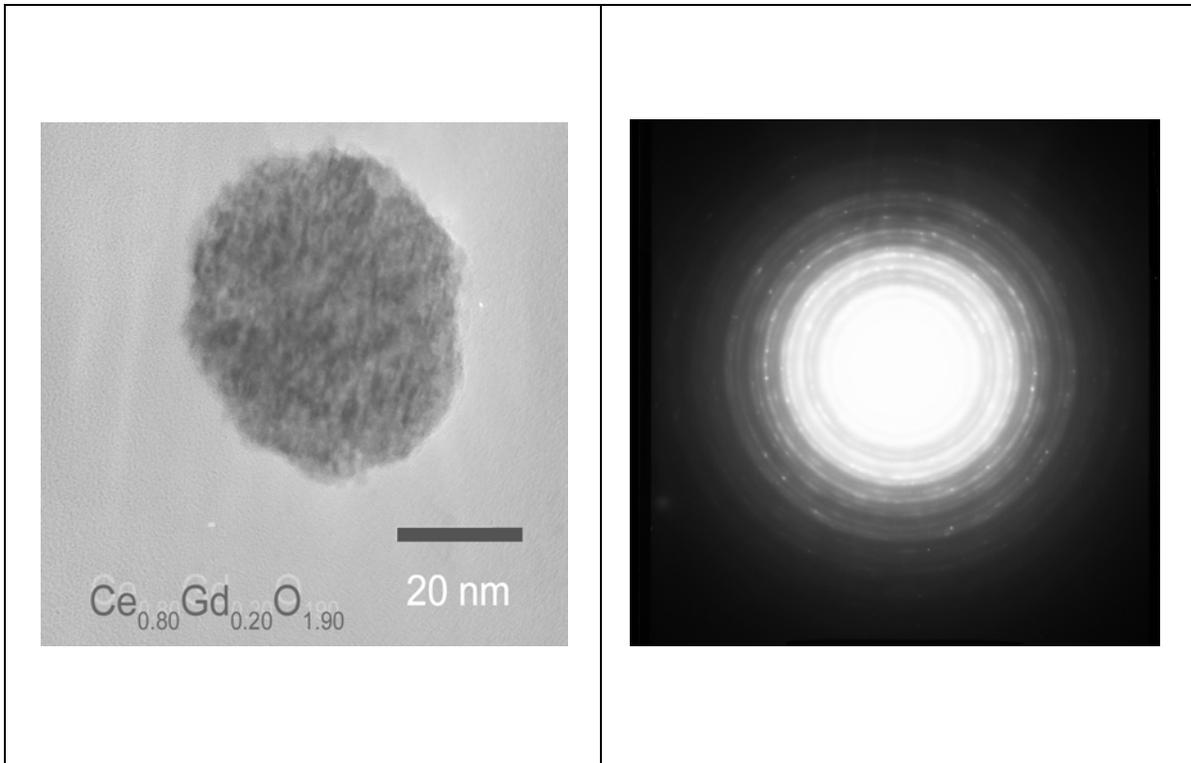


Micrografía 6. Acercamiento a la fisura de la pastilla. En este acercamiento, tampoco se distinguen nanopartículas, las pequeñas esferas que se ven están aglomeradas.

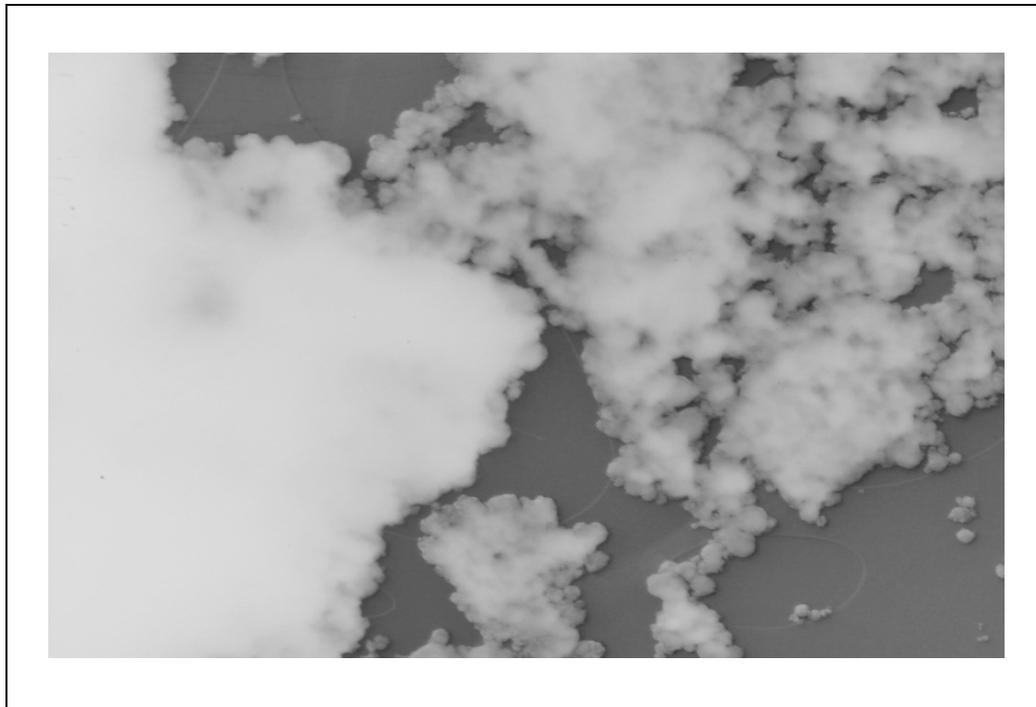
6.4.2 Microscopía electrónica de transmisión

Es conocido que con TEM, muestras con magnitudes nanométricas pueden ser observadas. El $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ obtenido por combustión, presenta tamaños del orden de nanómetros por lo que se pudieron obtener mejores imágenes de la morfología de las nanopartículas sintetizadas.

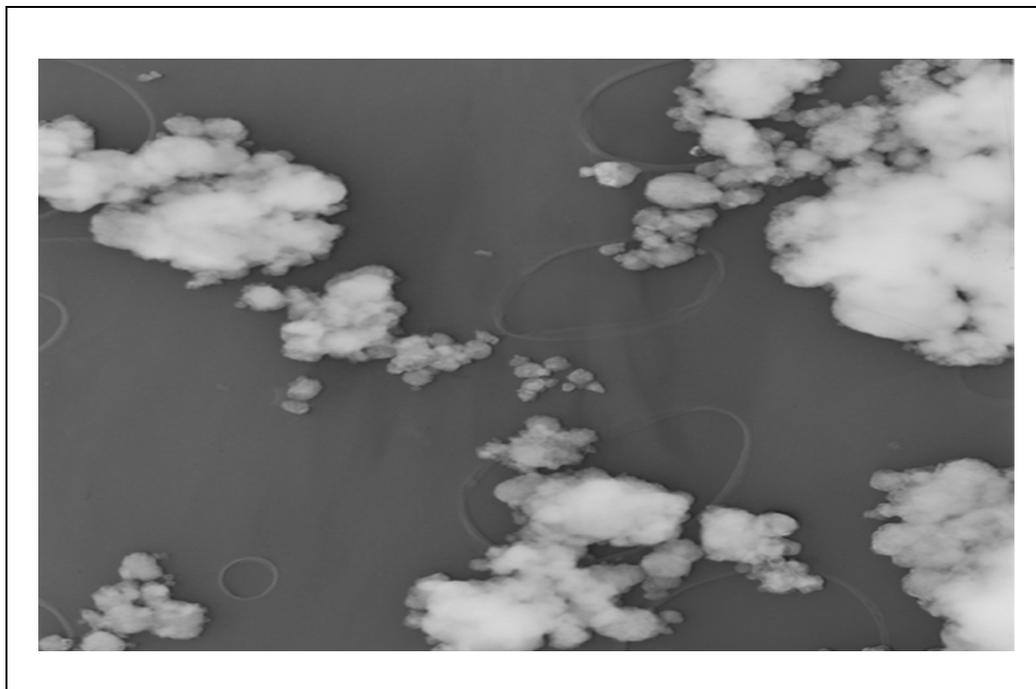
En la micrografía 7 se muestra una nanopartícula de aproximadamente 20 nm de diámetro correspondiente a $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ $x=0.20$ y la difracción de electrones para la nanopartícula de la izquierda. Esta micrografía (7) es la mejor prueba de que por el método de síntesis por combustión de nitratos y urea, se logró obtener partículas nanocristalinas de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ $x = 0.00, 0.10$ y 0.20 y comprobamos la hipótesis de que las nanopartículas tienen forma esférica.



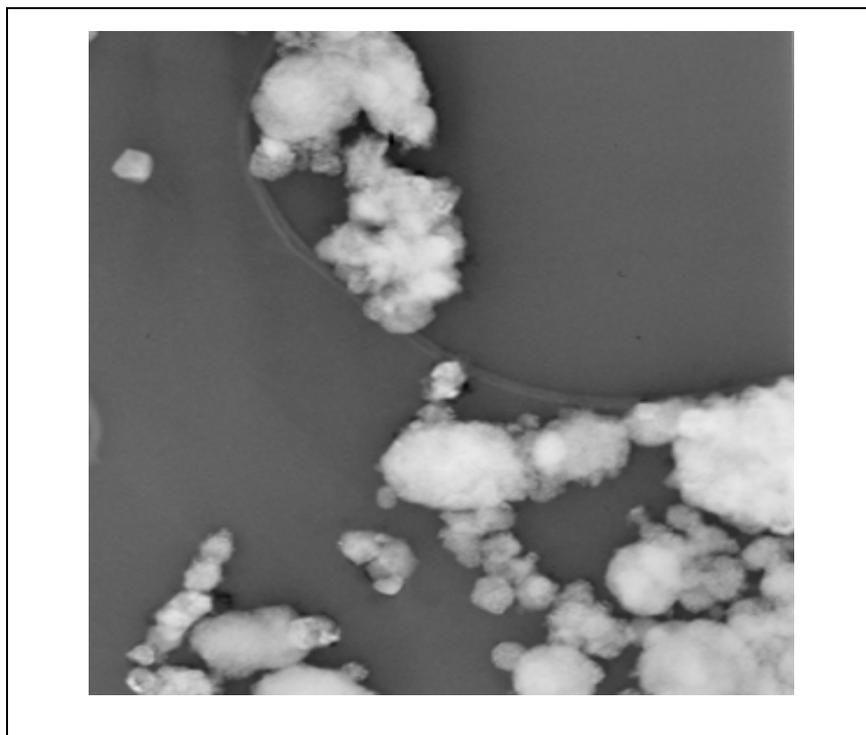
Micrografía 7. Fotos obtenidas por microscopía electrónica de transmisión. (Izquierda) partícula de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ $x=0.20$, cuya dimensión es de aproximadamente 20 nanómetros, (derecha) difracción de electrones obtenida para la misma partícula.



Micrografía 8. A diferencia de los aglomerados que se veían por SEM. Ahora podemos distinguir con mayor nitidez las pequeñas esferas que forman los aglomerados.

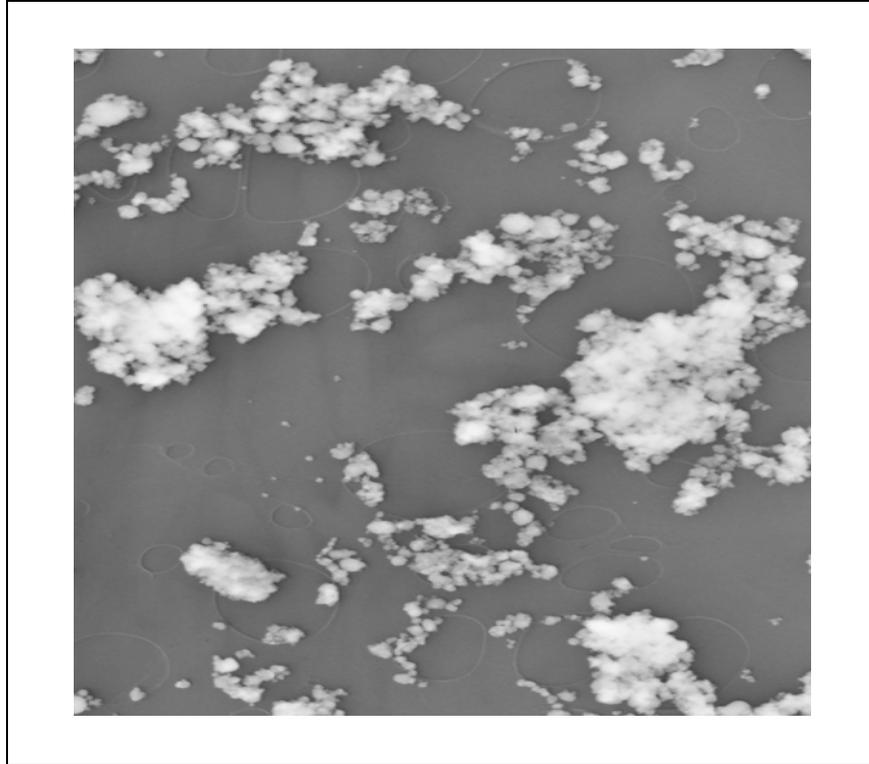


Micrografía 9. Nanopartículas, puede distinguirse su forma esférica, así también puede distinguirse el soporte (como pequeñas gotas de agua)



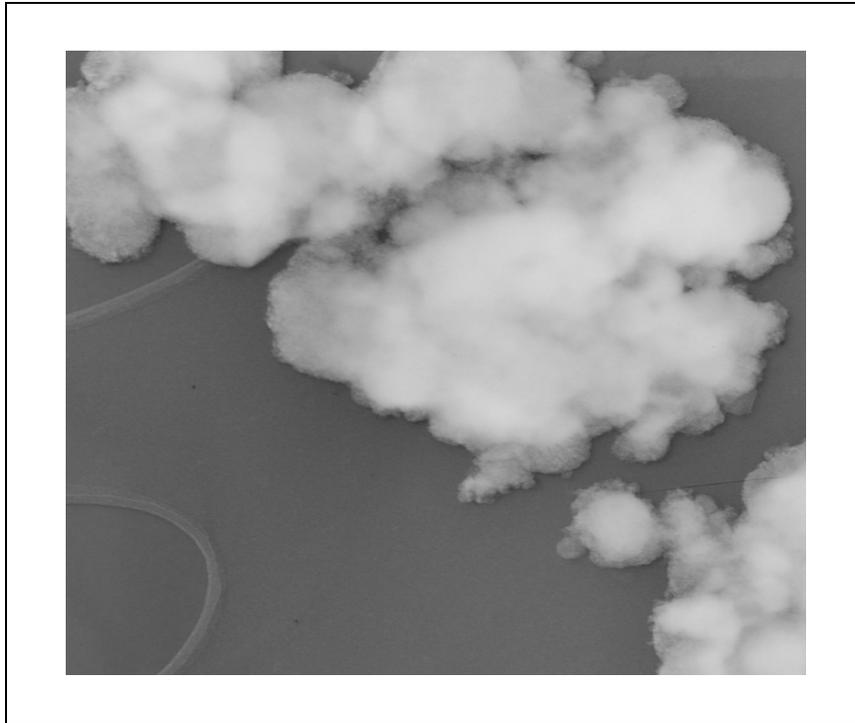
Micrografía 10. Observamos nanopartículas en esta micrografía de TEM. Las pequeñas esferas contienen esferas aun más pequeñas también apreciables.

Las micrografías 8, 9 y 10 también fueron obtenidas por TEM. En cada micrografía se observan las nanopartículas esféricas de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2.5}$ para $x=0.20$. En cada caso el acercamiento al que se encuentran es distinto, así como la zona enfocada y se siguen observando claramente esferas aglomeradas de diferentes tamaños. A pesar de la diferencia en el tamaño de las esferas tenemos la seguridad de su forma y tamaño.



Micrografía 11. Las esferas que se distinguen, corresponde a nanopartículas de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2.5}$. $x = 0.20$.

Finalmente, en las micrografías 11 y 12 encontramos nanopartículas aglomeradas, en la parte superior e inferior se observa la rejilla de cobre donde se colocaron las nanopartículas.



Micrografía 12. Acercamiento a las nanopartículas de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ $x=0.20$. Se distingue claramente su forma esférica. Así como esferas más grandes, al unirse con otras nanopartículas.

6.5 Estudio de la absorción de acetona en CeO_2 nanocrystalino.

6.5.1 Análisis termogravimétrico

El objetivo de estudio termogravimétrico en una muestra de nanopartículas de CeO_2 humectada y saturada con acetona fue determinar la temperatura a la que se libera la acetona de la superficie del CeO_2 .

Aproximadamente a $100^\circ C$, se produce cambio notorio en la pendiente del DTA y TG este cambio lo atribuimos a que el agua que pudiera estar en la superficie de las nanopartículas se evapora. En el DTA entre 300 y $400^\circ C$ se observa un cambio de pendiente en la gráfica provocada por una disminución seguida de un súbito aumento de energía en la muestra; esto es, un notorio cambio exotérmico que se ratifica en el TG ya que a esta misma temperatura se da una pequeña disminución de la cantidad de muestra. La muestra no presenta cambios aparentes, hasta después de los $500^\circ C$ y hasta los $700^\circ C$, en que se estabiliza y otro pequeño porcentaje de materia de la muestra se pierde;

este último cambio se atribuye a la acetona, -o lo que pudiera quedar de ella- y tal vez a una pequeña pérdida de oxígeno. Esto se resume en el termograma de la figura 18.

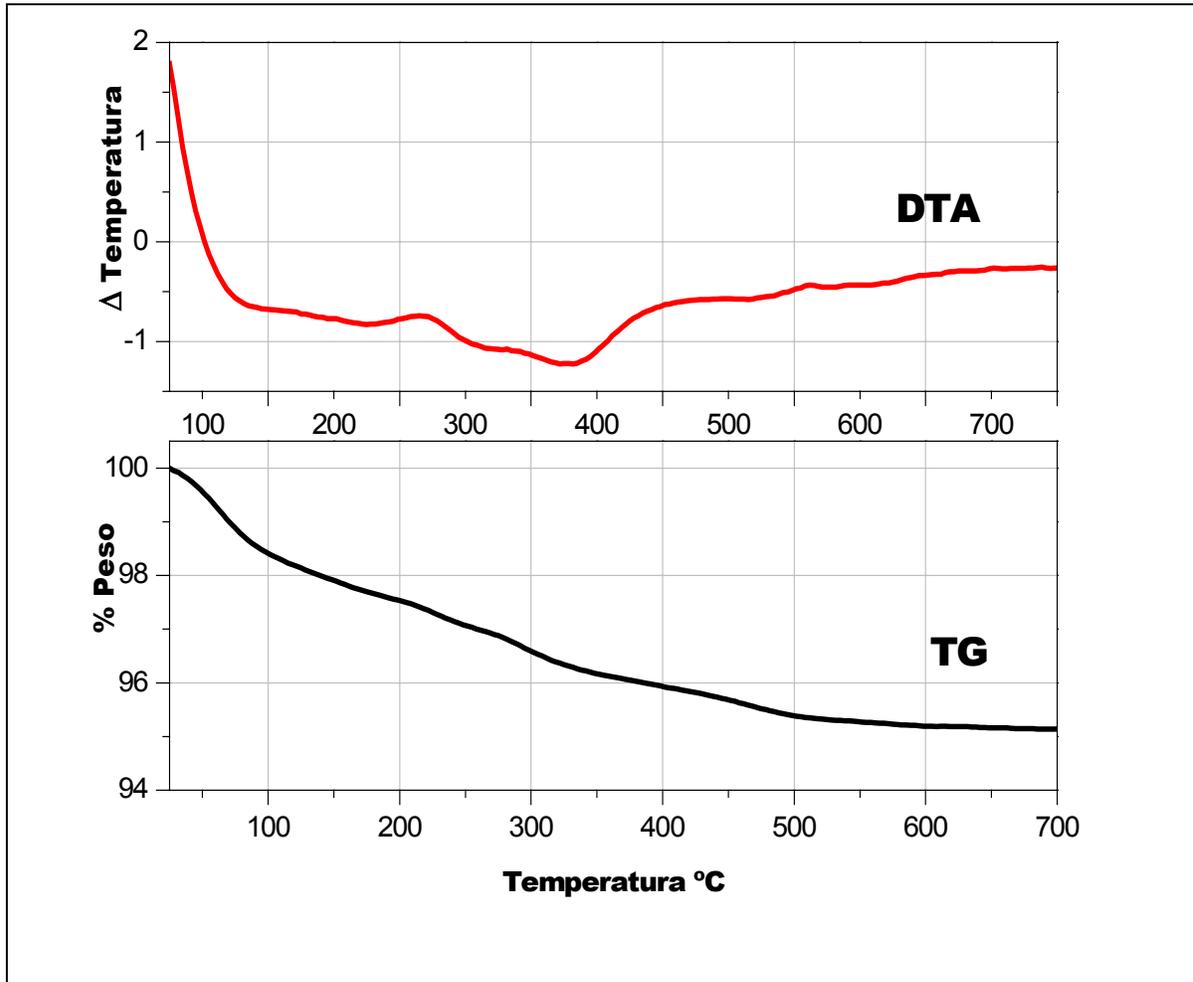


Figura 18. Termograma. Análisis térmico diferencial (superior) termogravimetría (inferior) realizado al CeO_2 humectado y saturado con acetona. Procedimiento descrito en la sección 4.1

6.5.2 Espectroscopía de infrarrojo IR.

Por medio de espectroscopía de infrarrojo en CeO_2 humedecido con acetona, intentamos determinar las reacciones de la acetona en la superficie. También se probó la capacidad del CeO_2 nanoestructurado a temperatura ambiente para absorber acetona.

Mediante el procedimiento mostrado en la figura 6 se conoció la acción oxidativa de la acetona en la superficie del $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$. En esta figura (6) se describe como se utilizó termogravimetría como auxiliar en las pruebas de espectroscopía de infrarrojo.

El espectro de infrarrojo realizado a las muestras de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ saturado con acetona fue útil para la identificación del grupo carbonilo de la acetona.

En la tabla 4 se muestran distintos tipos de enlace que pudieran identificarse en un espectro de acetona, así como el intervalo de absorción en el que se localizan.

Tabla 4. Bandas de absorción características de la acetona¹⁹.

Intervalo de absorción cm^{-1}	Tipo de enlace
2800 a 3300	C-H (banda de alargamiento)
1640 a 1820	C=O (banda de alargamiento)
1400 a 1300	C-H (banda de flexión)
1300 a 900	C-CO-C (banda de alargamiento y flexión)

La región situada entre 1400 y 4000 cm^{-1} , es de especial utilidad para la identificación de los grupos funcionales. Las señales que aparecen en esta zona proceden fundamentalmente de las vibraciones de alargamiento. La zona situada a la derecha de 1400 cm^{-1} es por lo general notablemente compleja, debido a que en ella aparecen bandas de vibración tanto de alargamiento como de flexión. A causa de ello, no pueden efectuarse correlaciones seguras entre bandas de absorción y grupos funcionales determinados.

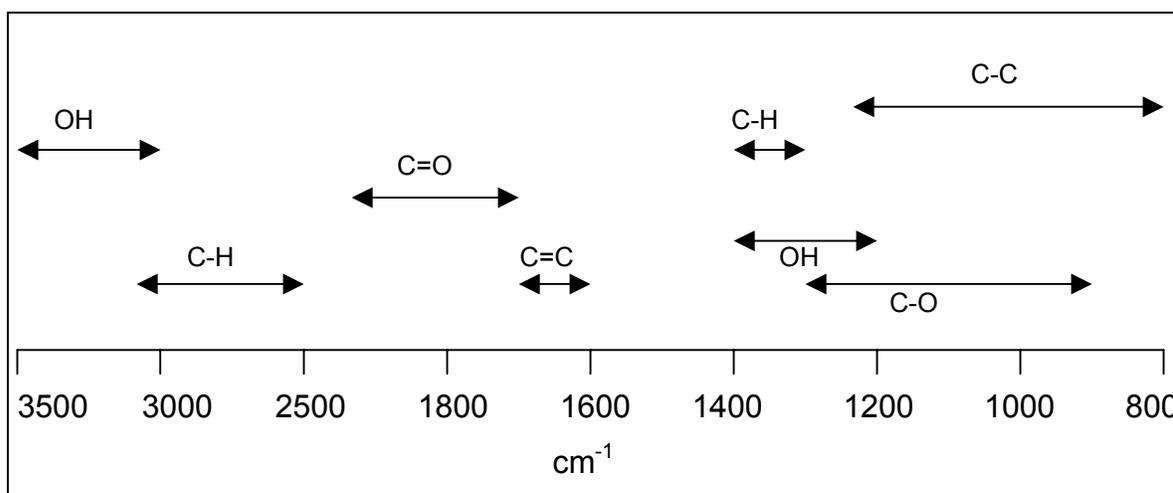


Figura 19. Localización espacial para la asignación de grupos en los espectros de infrarrojo.

¹⁹ R. J. Feessenden Química orgánica. Grupo editorial Iberoamérica.

La figura 19 muestra una tabla de correlación para la asignación espacial de grupos orgánicos, según su tipo de enlace en los espectros de infrarrojo.

La acetona es uno de los tantos compuestos orgánicos que contienen grupos carbonílicos, su centro de reactividad de la acetona es el enlace π del grupo carbonilo, y algunos de los factores que afectan su reactividad son estéricos, así como la cantidad de carga parcial. En la figura 20, se ilustra el grupo carbonilo y algunas de sus características.

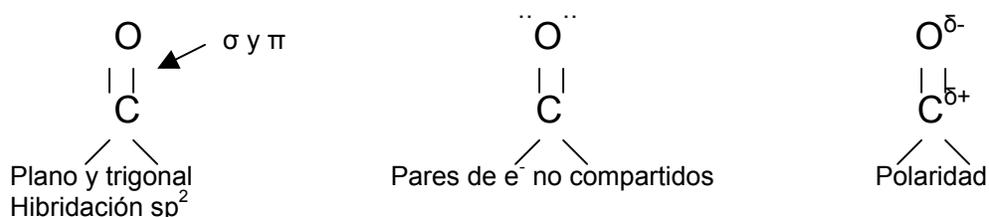


Figura 20 Características del grupo carbonilo.

Debido a que la acetona no se pudo identificar claramente por métodos espectroscópicos-IR, el procedimiento a seguir consistió en eliminar otras posibilidades. Se identificaron y localizaron algunas bandas de absorción de los grupos OH, los enlaces entre átomos de carbono sp^3 (enlaces simples C-O), y finalmente, la banda de flexión del grupo C-H.

La evidencia de que el CeO_2 no presenta bandas características por espectroscopía de infrarrojo se tiene en la figura 21. Este tipo de espectros los encontramos únicamente en muestras inorgánicas, dado que estas muestras sólo pueden ser observadas en el infrarrojo lejano.

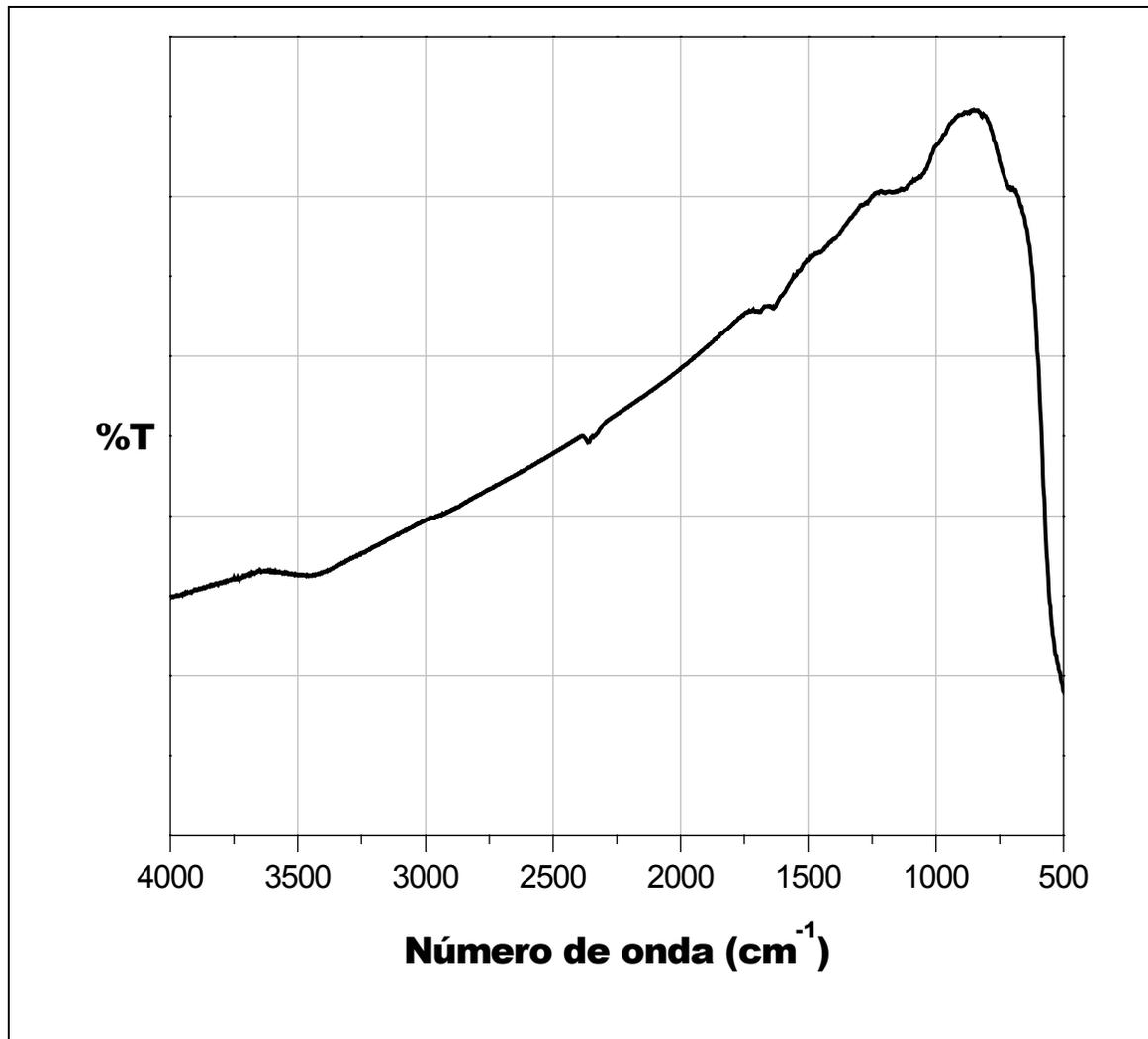


Figura 21 Espectro de infrarrojo del CeO₂. Claramente identificamos que no hay bandas características de grupos orgánicos.

En la Figura 22, las señales de absorción localizadas; indican la presencia de grupos orgánicos en el CeO₂. Se puede aseverar que la señal del grupo carbonilo reporta la presencia de acetona; sin embargo no se sabe exactamente si ésta se encuentra en la superficie del CeO₂. Podemos asegurar que existe acetona en el CeO₂ y que ésta se encuentra coordinada por el oxígeno²⁰.

²⁰ M. I. Zaki. Colloids Surf., A 2001, 190, 261-274

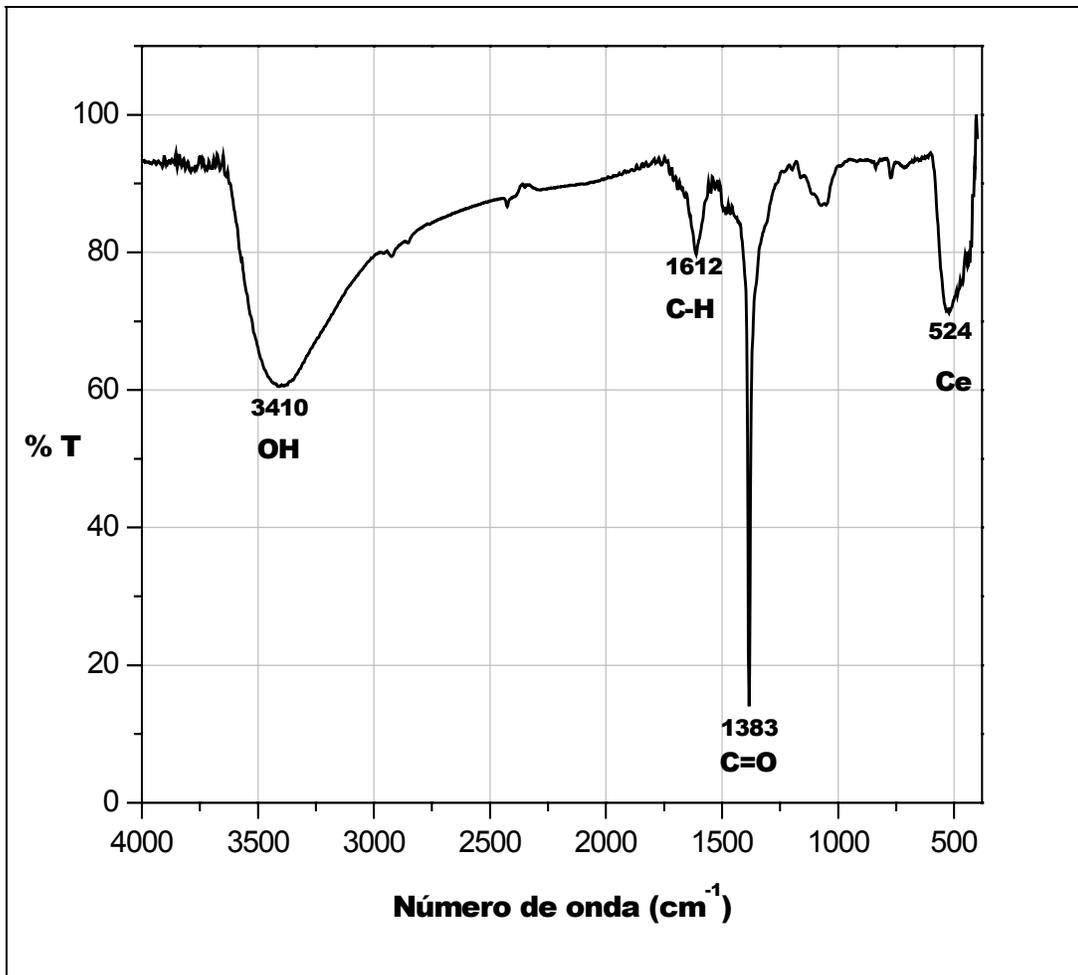


Figura 22. Espectro de infrarrojo de acetona y CeO_2 . Se identifica la banda característica del grupo carbonilo a 1383 cm^{-1} , la cual esta ligeramente desplazada.

El contacto del cerio con el par de electrones libres de grupo carbonilo de la acetona hace que las bandas (señales) se desplacen hacia magnitudes menores debido al reacomodo de los enlaces.

En compuestos inorgánicos las bandas de absorción pueden encontrarse alrededor de los 500 cm^{-1} . La banda localizada en el espectro de la figura 22 a 524 cm^{-1} es atribuida a la absorción resultado de la unión del oxígeno del grupo carbonilo con el cerio.

En la figura 23 se muestra el espectro de infrarrojo para las dos composiciones de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$, $x=0.10$ y $x=0.20$ en donde se identificaron los dos grupos principales que

producen absorción característica de la acetona y el grupo OH. Como puede verse, ambas composiciones originan un espectro de características muy similares.

Las diferencias en la intensidad de las bandas son debidas a la opacidad de la muestra ocasionada por la cantidad de muestra colocada para realización del espectro de infrarrojo.

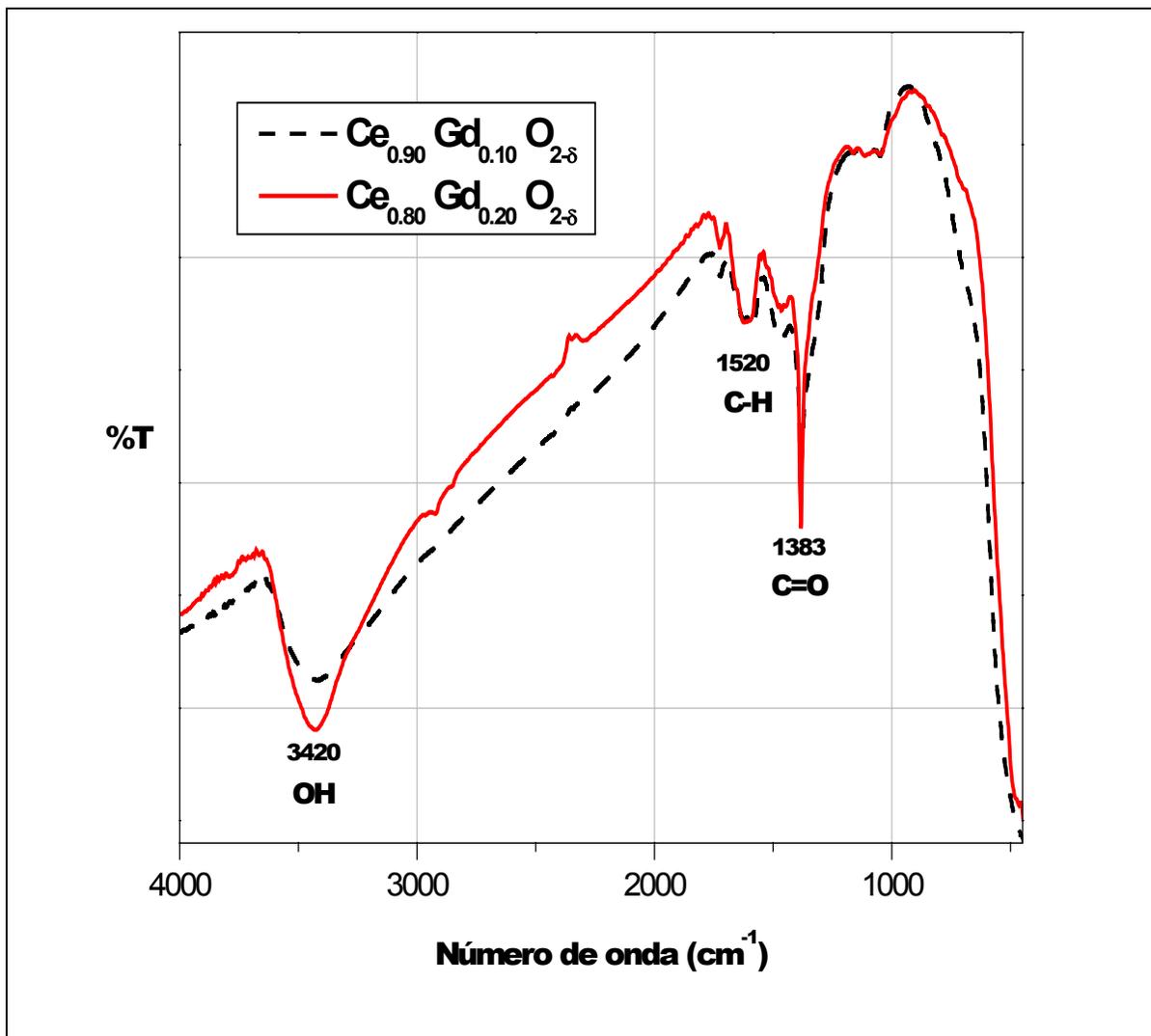


Figura 23. Espectro de infrarrojo de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$. Las bandas observadas corresponden a los grupos CO, OH, y CH.

En la figura 24 tenemos una sección del espectro de infrarrojo (1340 cm^{-1} a 1470 cm^{-1}), para el CeO_2 con y sin acetona a $T = 25^\circ\text{C}$ y 700°C . Esto indica que la acetona fue eliminada completamente a 700°C .

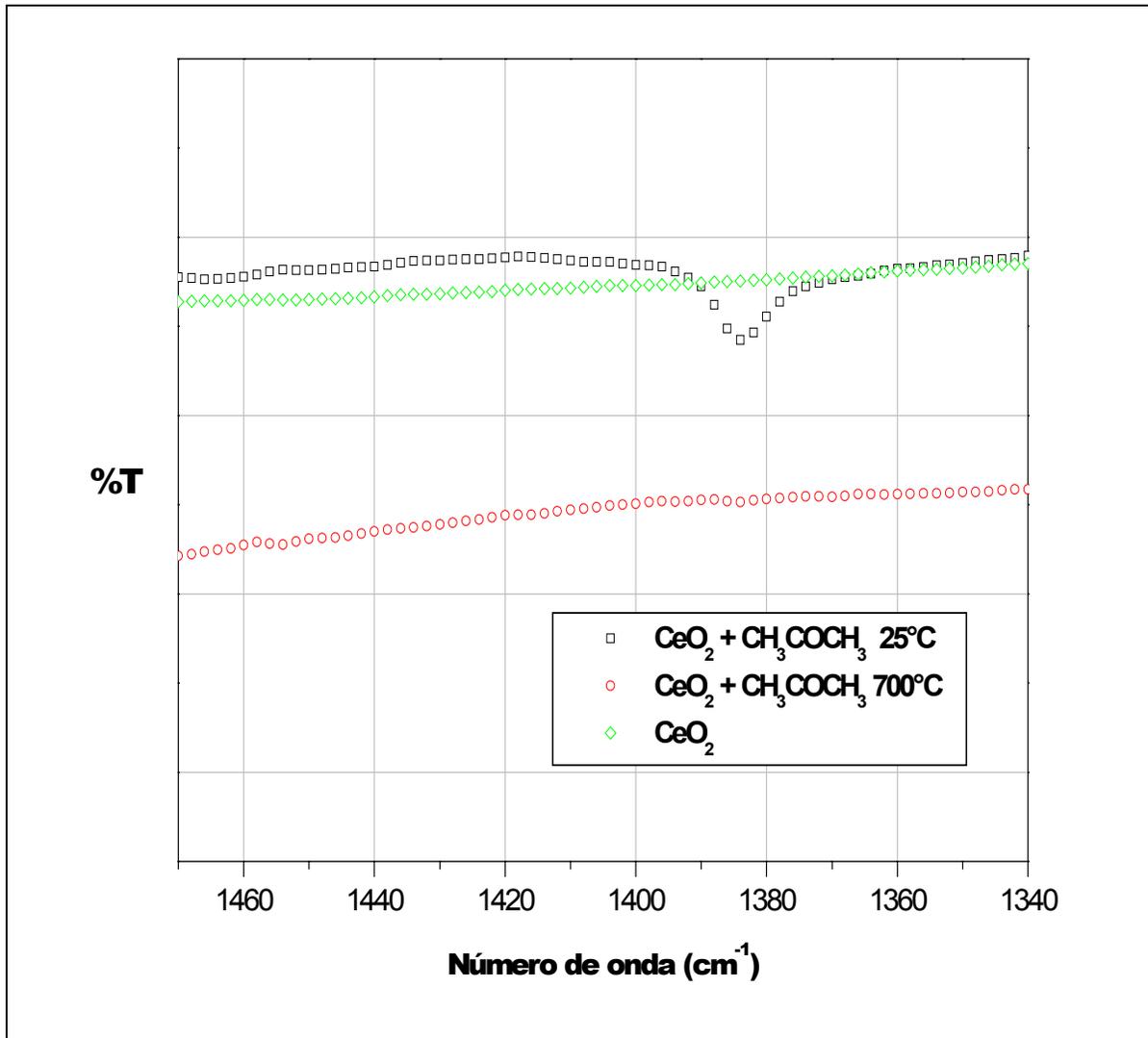


Figura 24. Espectro de infrarrojo. Únicamente se muestra la región donde aparece el grupo carbonilo.

La figura 25, muestra el espectro de infrarrojo desde 1300cm^{-1} a 1050cm^{-1} , en donde se pudo observar la absorción característica del grupo C-O debido a que estas señales son muy débiles no pueden ser visualizadas claramente, pero existe evidencia de que existen debido a la ligereza de las curvas mostradas. A medida que la temperatura aumenta, las curvas en los espectros se fueron tornando planas.

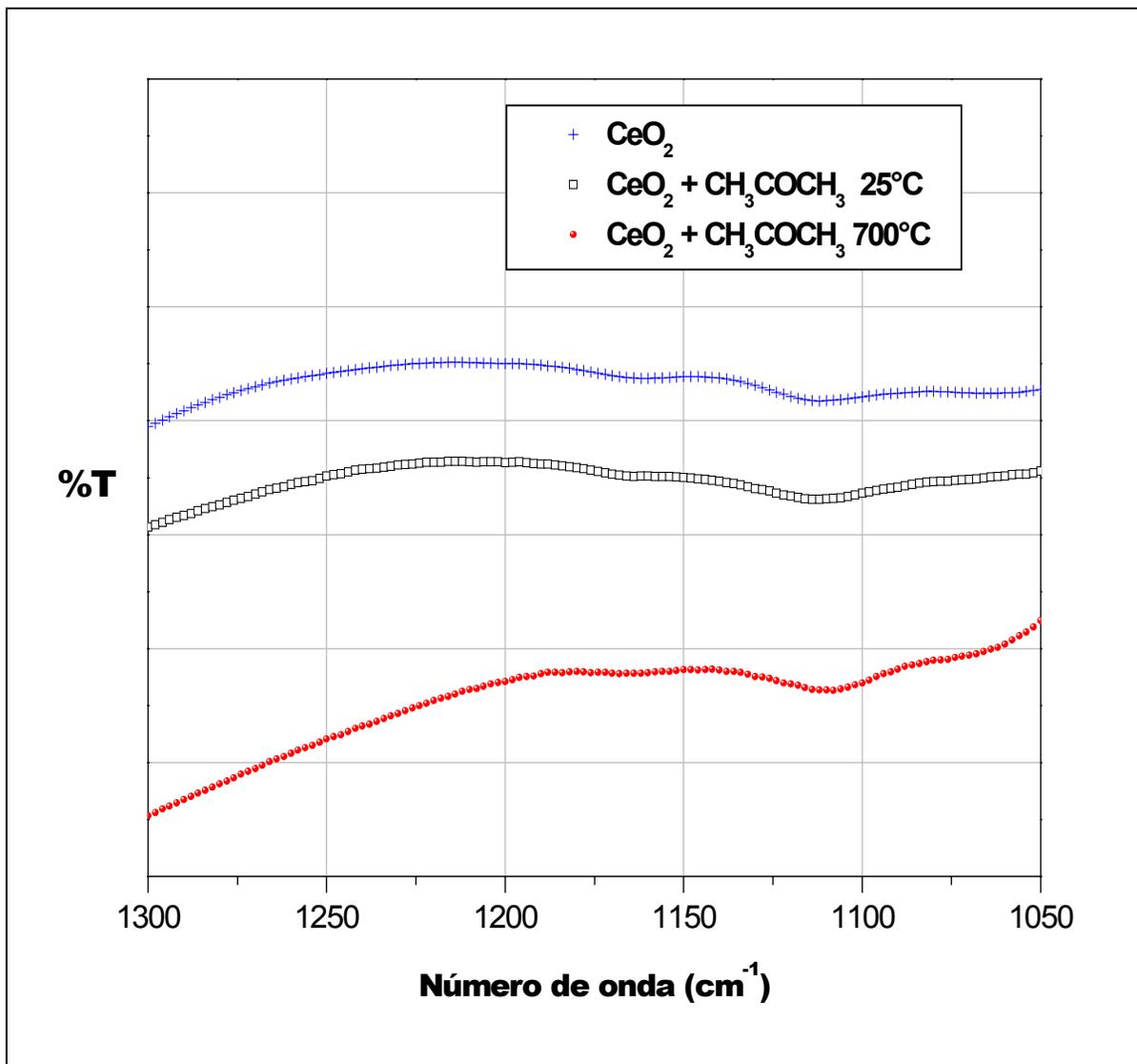


Figura 25. Espectro de infrarrojo intervalo donde aparece la banda del grupo C-H.

En la figura 26 observamos el espectro de infrarrojo entre 3600 y 3200 cm^{-1} . En este intervalo aparece la banda que indica la existencia de grupos O-H en la muestra. El CeO_2 y en la CH_3COCH_3 no presentan grupos O-H, por ello no se observan en el espectro. En este espectro se muestra la banda del O-H debida al agua que pudiera estar en la superficie del CeO_2 .

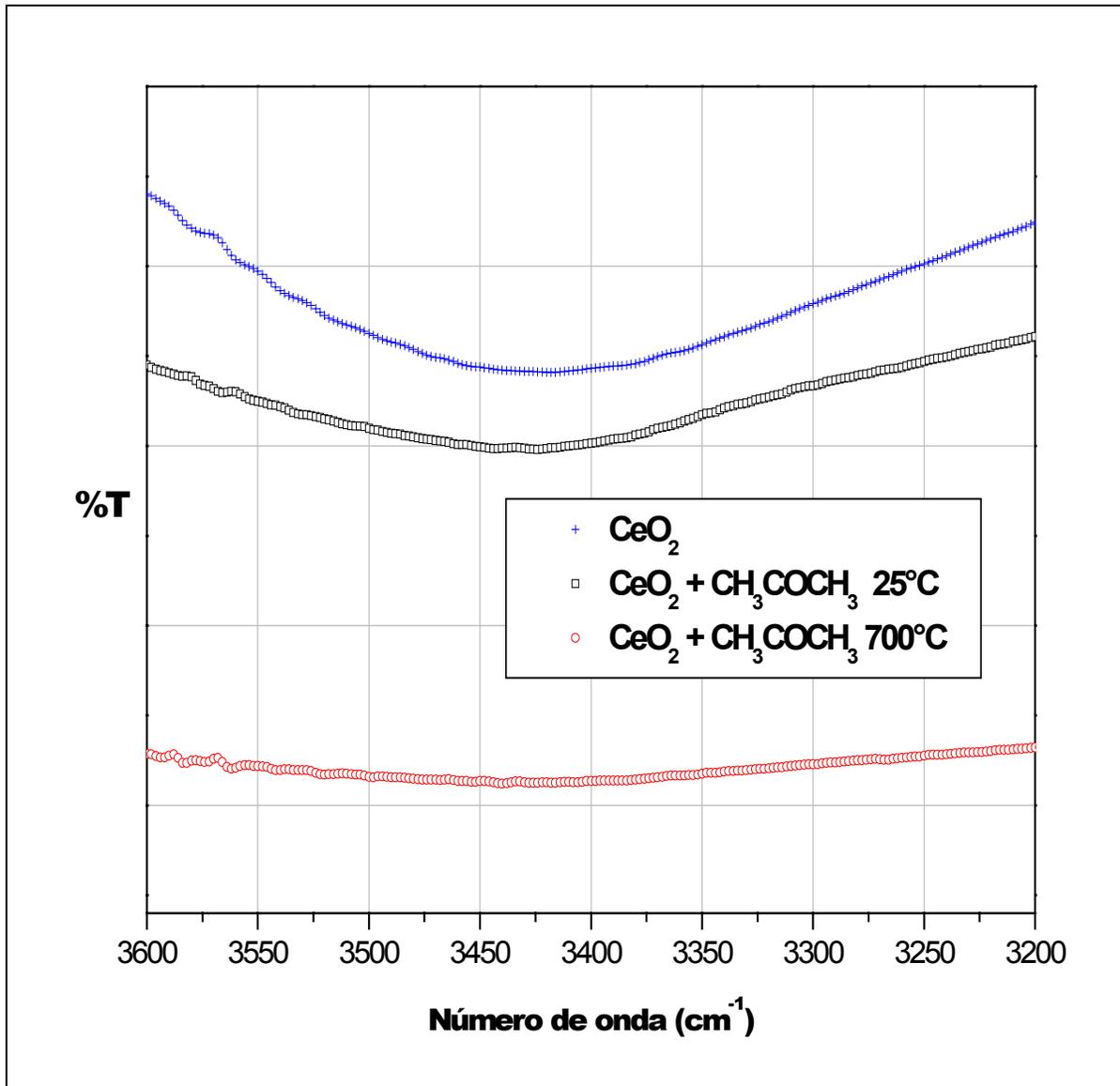


Figura 26 Espectro de infrarrojo. Región donde aparece la banda característica del grupo OH.

El espectro de la figura 27 se obtuvo para el CeO_2 humectado con acetona, después de un calentamiento sistemático, siguiendo el termograma citado en la figura 18.

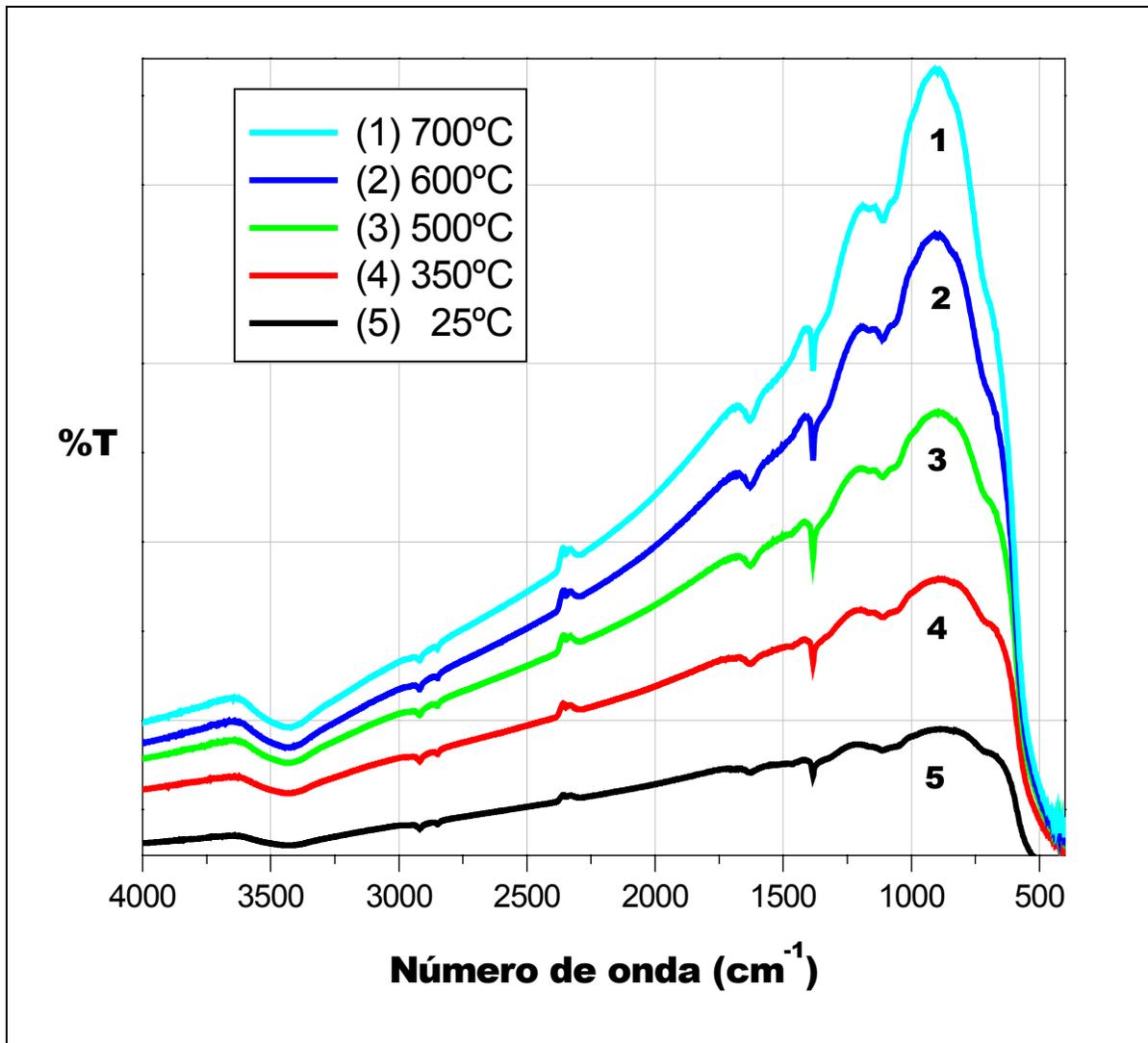


Figura 27 Espectro de infrarrojo de CeO_2 humectado y saturado con acetona, obtenido a diferentes temperaturas después de un proceso controlado de calentamiento.

El estudio por infrarrojo de CeO_2 humectado y saturado con acetona (ver diagrama de flujo de la figura 6) arrojó que al aumentar la temperatura de calentamiento las señales en el espectro se van haciendo menos perceptibles. A 700°C las bandas pertenecientes a los grupos C-H, y C=O de la acetona se encuentran reducidas llegando a parecerse al espectro mostrado en la figura 21. Esto significa que la acetona abandona el $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$.

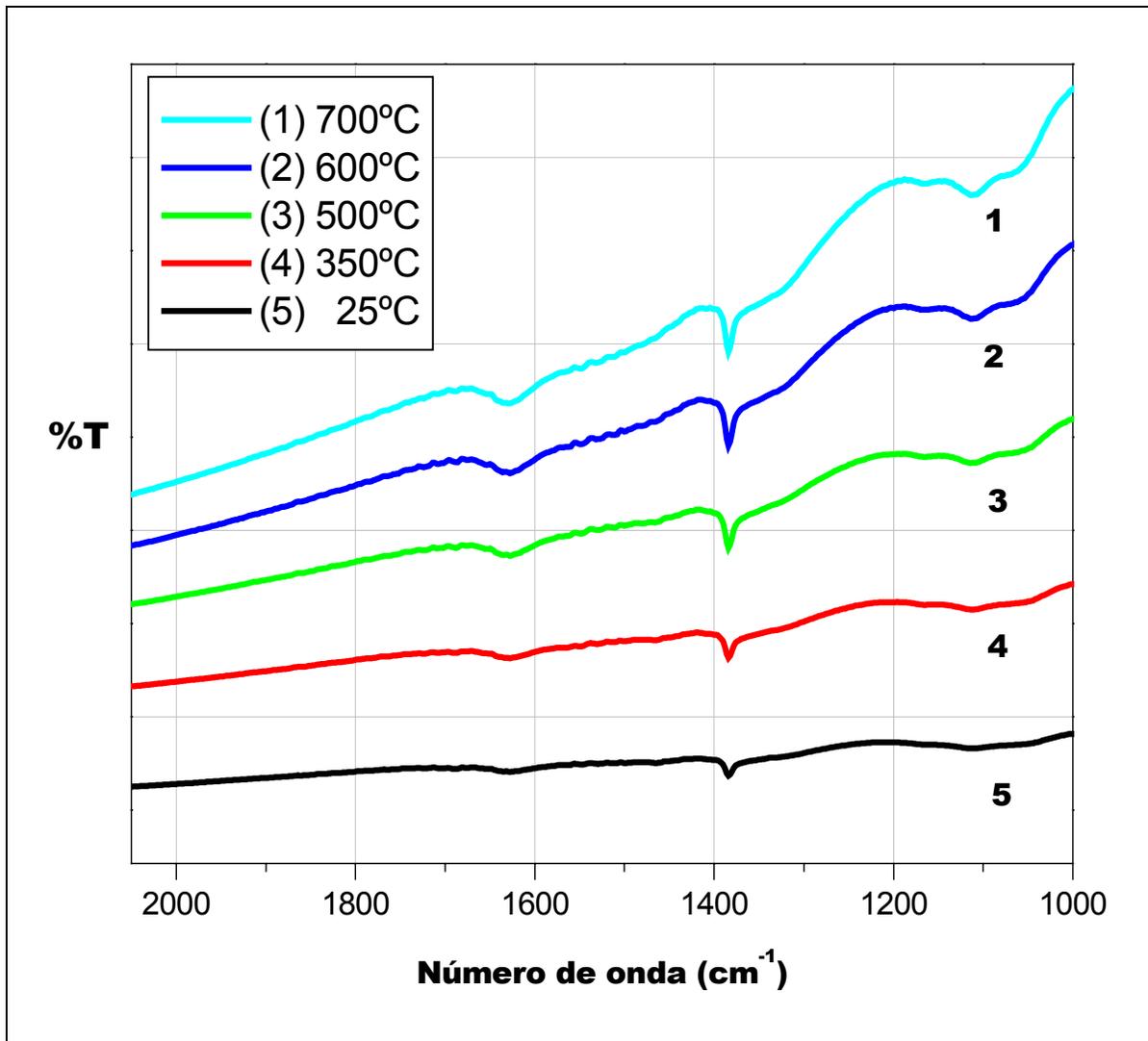


Figura 28 Espectro de infrarrojo de CeO_2 , para diferentes temperaturas, se aprecia la región donde aparece la banda del grupo carbonilo. Esta banda decrece conforme aumenta la temperatura de calentamiento.

En el figura 28 se advierte claramente el intervalo donde aparece la banda del grupo carbonilo característico de la acetona (1380 cm^{-1}). Como se esperaba, disminuye al aumentar la temperatura de calentamiento.

En el espectro mostrado en la figura 29, se observa el espectro de CeO_2 para cada temperatura, en este caso el intervalo graficado ($700\text{ a }1900\text{ cm}^{-1}$) muestra las desviaciones del espectro debidas a la adsorción del cerio o por condiciones del equipo de espectroscopía de infrarrojo.

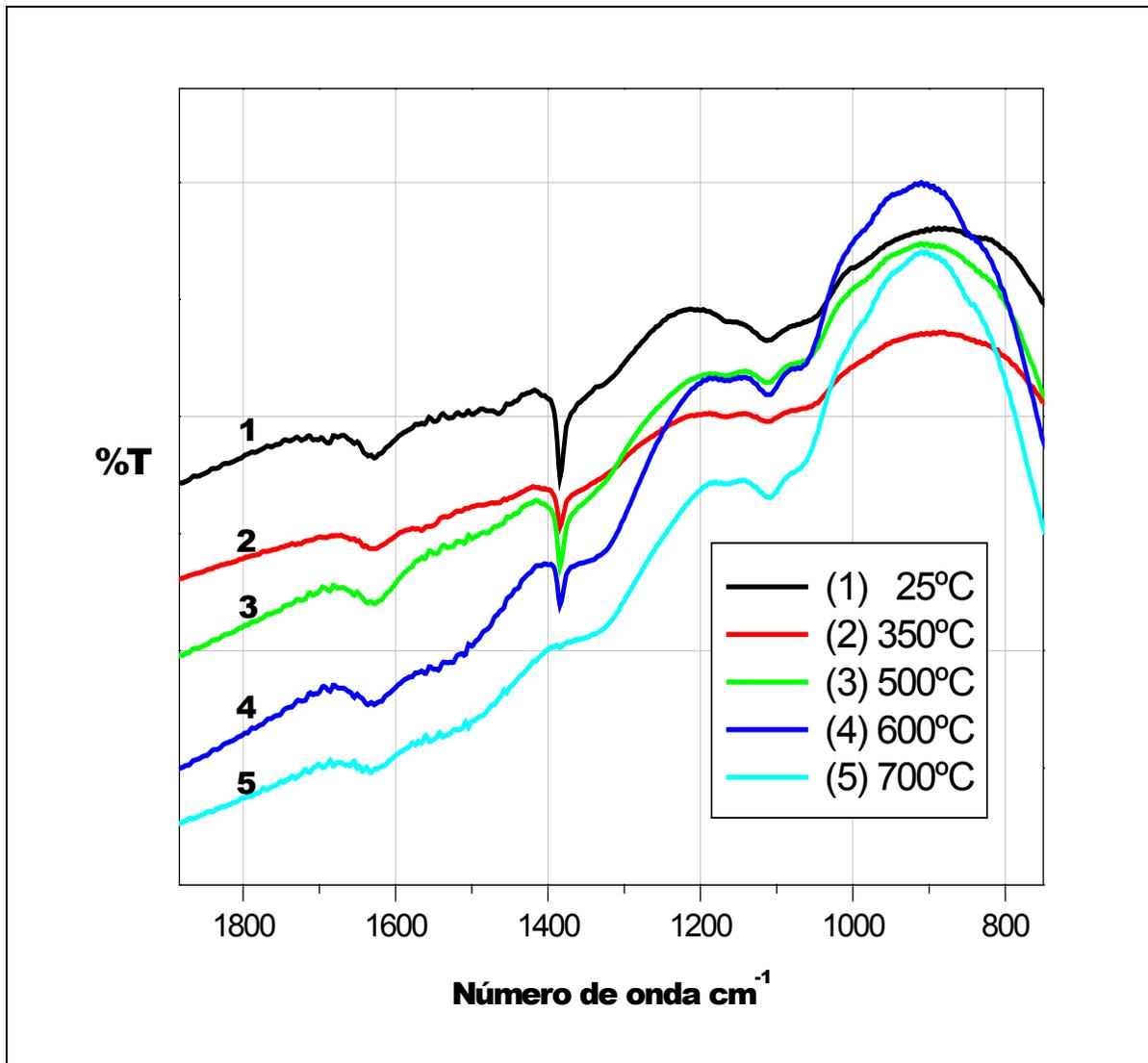


Figura 29 Espectro de infrarrojo de CeO_2 y acetona. Se graficó la parte más cercana al infrarrojo lejano para observar algunas desviaciones en la absorción.

Del estudio realizado se encontró, que las moléculas de acetona se absorben irreversiblemente en la superficie del CeO_2 por medio de la coordinación de sitios ácidos de Lewis, además en la literatura se reporta que ocurre una condensación aldólica en la superficie de la acetona transformándola en otras especies²¹, lo cual no llegó a comprobarse en esta tesis porque no hicimos IR *in situ*.

²¹ M. I. Zaki. Langmuir 2001, 17, 768-774

Además en el estudio de IR realizado al CeO_2 con CH_3COCH_3 , las distintas bandas localizadas están desplazadas a frecuencias ligeramente más bajas de las reportadas para la acetona en su fase pura.

6.6 Espectroscopía de impedancia

Se midió conductividad por espectroscopía de impedancia a frecuencias de 5Hz a 13MHz y un intervalo de temperaturas entre 200°C y 550°C en aire.

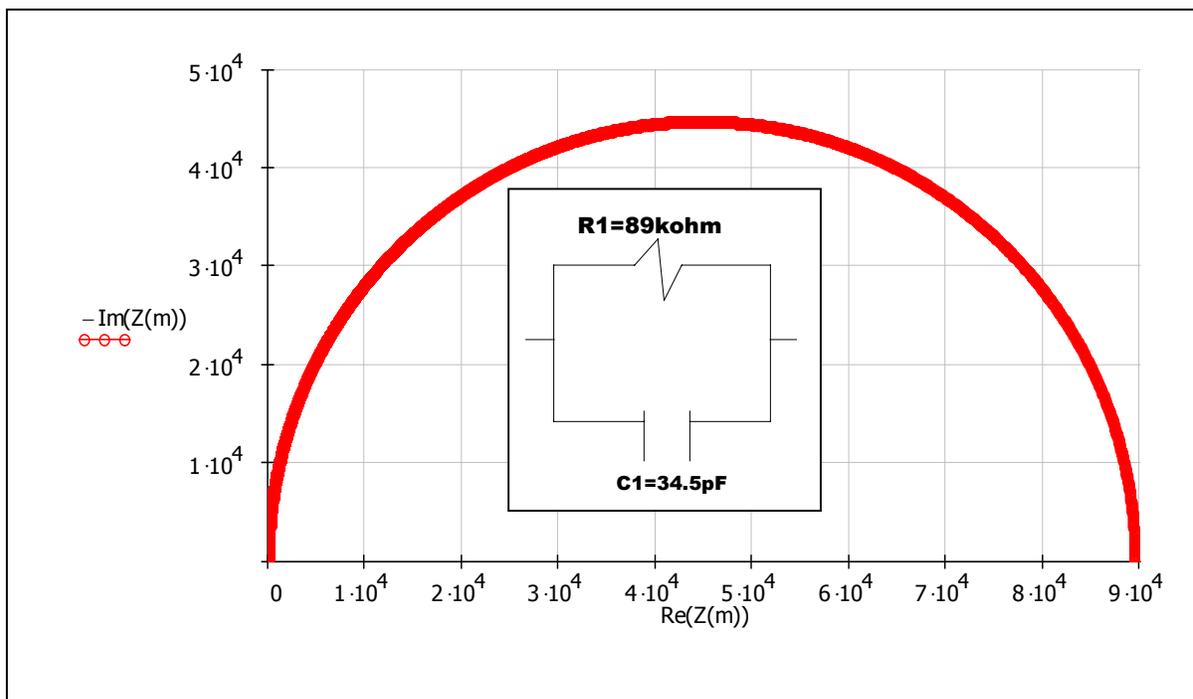


Figura 30 Gráfica de impedancia. Semicírculo correspondiente al efecto de interior de grano, obtenido por medio de simulación para una pastilla sinterizada de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$

En la figura 30 se ilustran datos calculados para obtener la gráfica de impedancia imaginaria vs impedancia real de un circuito equivalente típico. Se observa un semicírculo, que según la magnitud del resistor $R=89.39k\Omega$ y la magnitud del capacitor $C=34.5pF$ corresponde al efecto del interior de grano de la cerámica.

Cuando se realizaron las pruebas de impedancia en pastillas previamente sinterizadas de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ sólo se encontró la respuesta de interior de grano, identificada por la capacitancia del semicírculo de la figura 31.

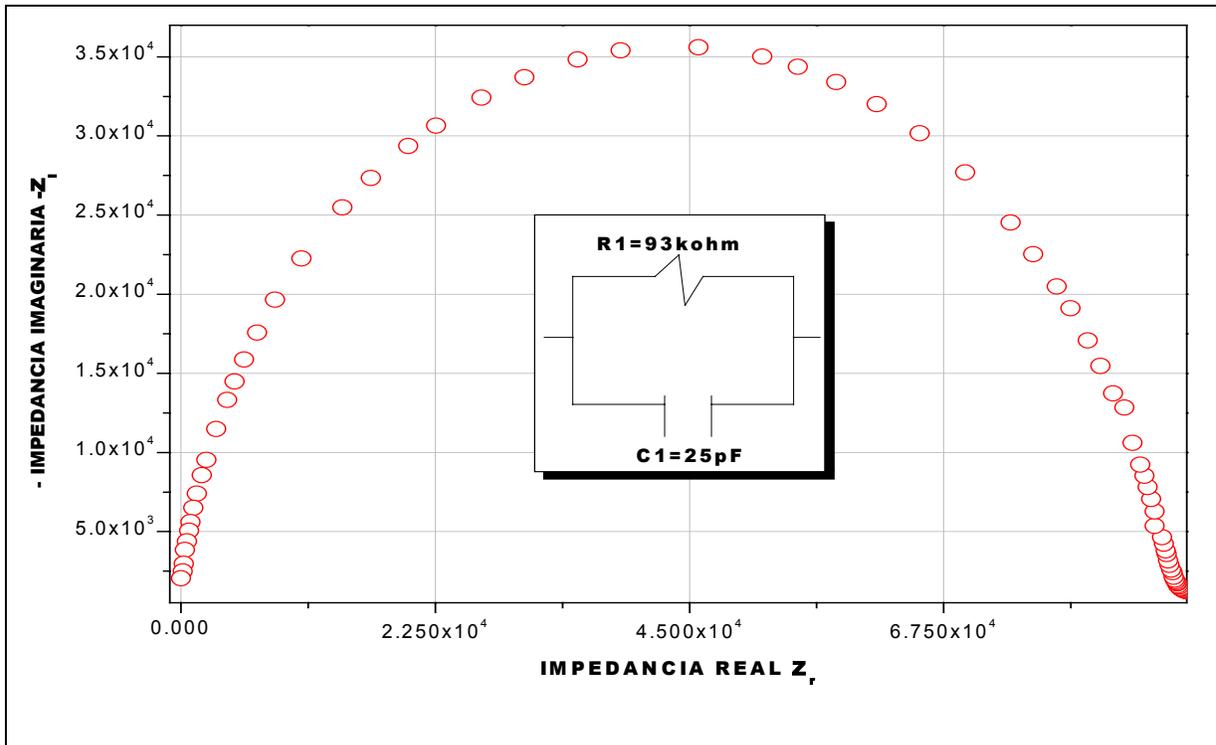


Figura 31 Diagrama de Argand o Cole-Cole Gráfica de la impedancia para $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$. La magnitud de este semicírculo es característica de la magnitud de la capacitancia en el interior de grano de la muestra.

A pesar de que las mediciones de impedancia se llevaron a cabo de acuerdo a lo planeado y estipulado, se pudo detectar sólo un semicírculo en la gráfica de Cole-Cole. La impedancia se determinó a muestras en las que el resultado fue el mismo; no se pudieron encontrar dos semicírculos. Finalmente se trabajó sobre las mediciones realizadas a fin de averiguar que factores determinaron que sólo el efecto de interior de grano hiciera su aparición en las gráficas típicas de impedancia.

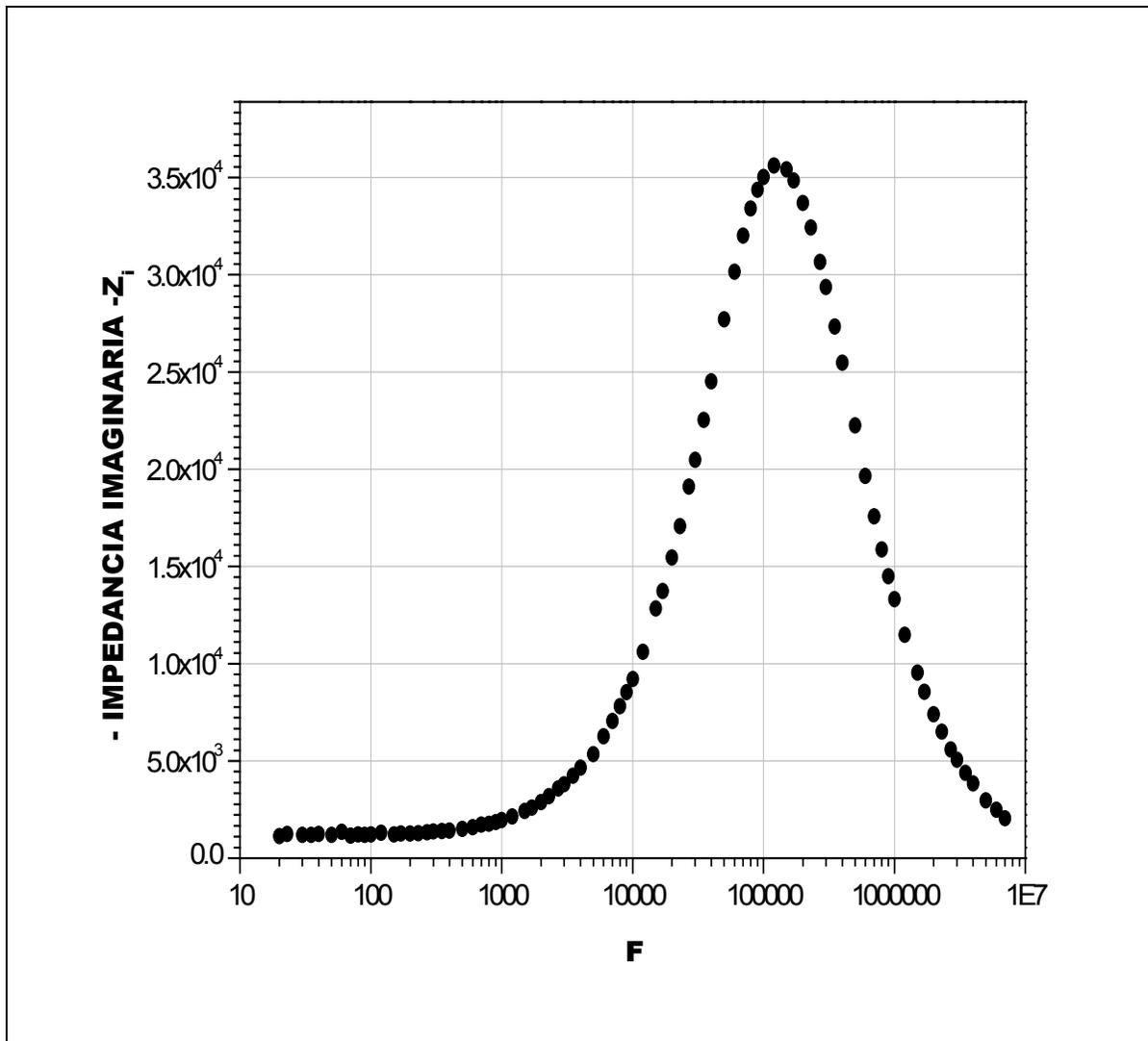


Figura 32 Gráfica de negativo de impedancia imaginaria en función de la frecuencia. Esta gráfica tampoco evidencia la presencia de otro elemento RC.

En la figura 32 se graficó el negativo de la impedancia imaginaria, respecto al logaritmo de la frecuencia. Esta gráfica es significativamente útil ya que indica de acuerdo al número de máximos de la función la evidencia del crecimiento de otro semicírculo y por ende de otro circuito RC, en la figura 32 sólo un máximo se puede localizar.

La ecuación 19 es útil para la obtención de la frecuencia angular.

Ecuación 19

$$\omega = 2\pi F$$

La capacitancia **C** de la pastilla se obtiene con:

Ecuación 20

$$C = \frac{1}{\omega Z_i}$$

Donde ω es la frecuencia angular, **F** es la frecuencia máxima y Z_i es la impedancia imaginaria máxima de la gráfica de $-Z_i$ vs $\log F$.

La resistencia **R** de la pastilla está representada por el diámetro del semicírculo formado en la gráfica $-Z_i$ vs Z_r . La resistividad ρ de la pastilla se obtiene con la ecuación 21.

Ecuación 21

$$\rho = R \cdot \frac{A}{L}$$

Donde **R** es la resistencia, **A** es el área de los electrodos y **L** es el ancho de la pastilla. La conductividad σ se obtiene con la ecuación 22.

Ecuación 22

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = R \cdot \frac{L}{A}$$

Por medio de la ecuación 23 se obtiene el modulo imaginario. Donde M_i es el modulo imaginario, ω es la frecuencia angular ϵ_0 es la constante de permitividad en el vacío, equivalente a $8.85418E-14$ F/cm, **A/L** es un factor geométrico cociente entre área y longitud de la pastilla y Z_r es la impedancia real.

Ecuación 23

$$M_i = \omega \cdot \frac{A}{L} \cdot \varepsilon_0 \cdot Z_r$$

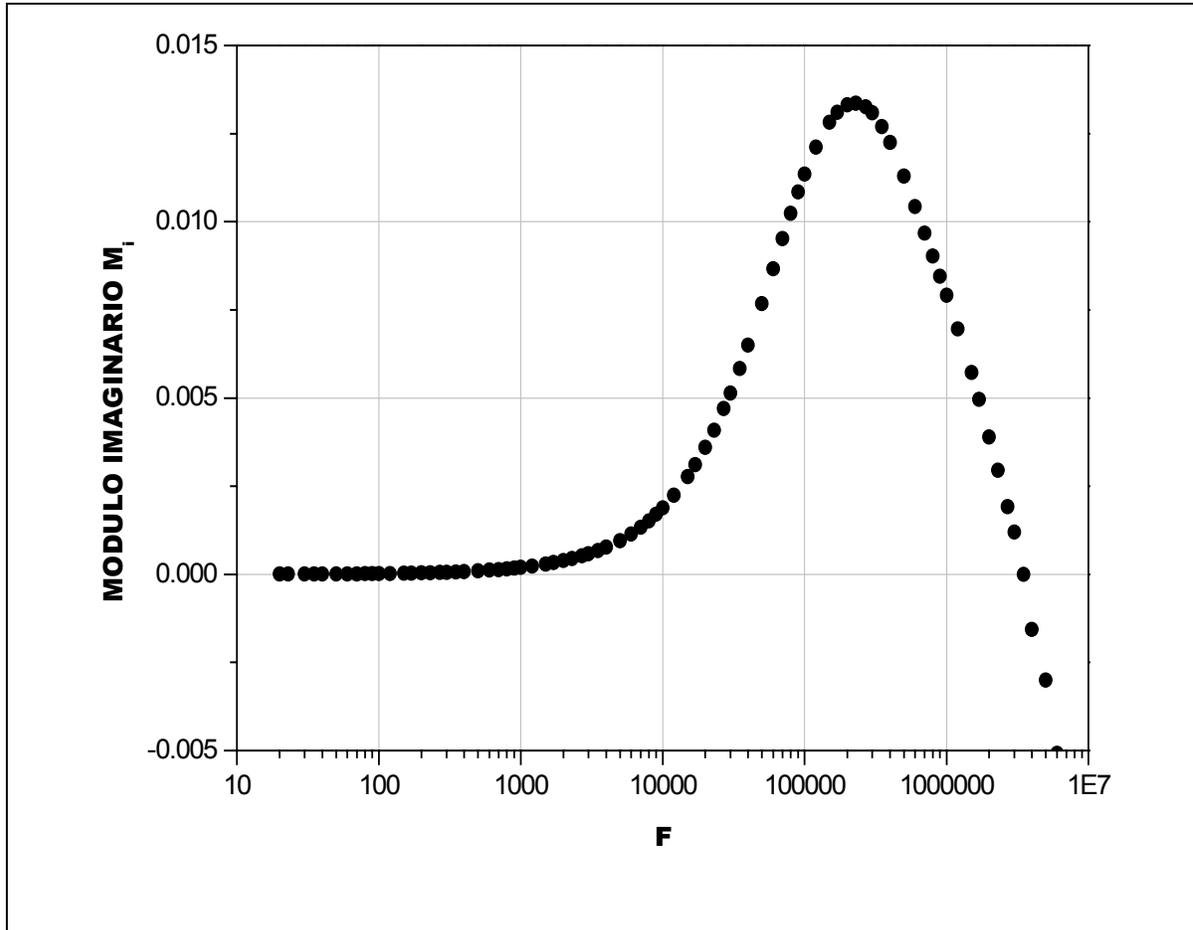


Figura 33 Gráfica que muestra la relación entre el módulo imaginario y el logaritmo de la frecuencia angular.

En la figura 33 se ilustra la variación de módulo imaginario M_i respecto del logaritmo de la frecuencia. El módulo imaginario fue obtenido por la ecuación 23.

Se pudo modelar la respuesta de una cerámica con un circuito equivalente como el de la figura 34, se realizó un ajuste de resultados experimentales al circuito equivalente propuesto. Se utilizó el programa LEVMWL Levmdl de Ross MacDonald y Andriy Gorkovenko of Kiev.

En la figura 34 se ilustran las determinaciones experimentales, el ajuste entre los datos experimentales y el circuito propuesto o circuito equivalente solución.

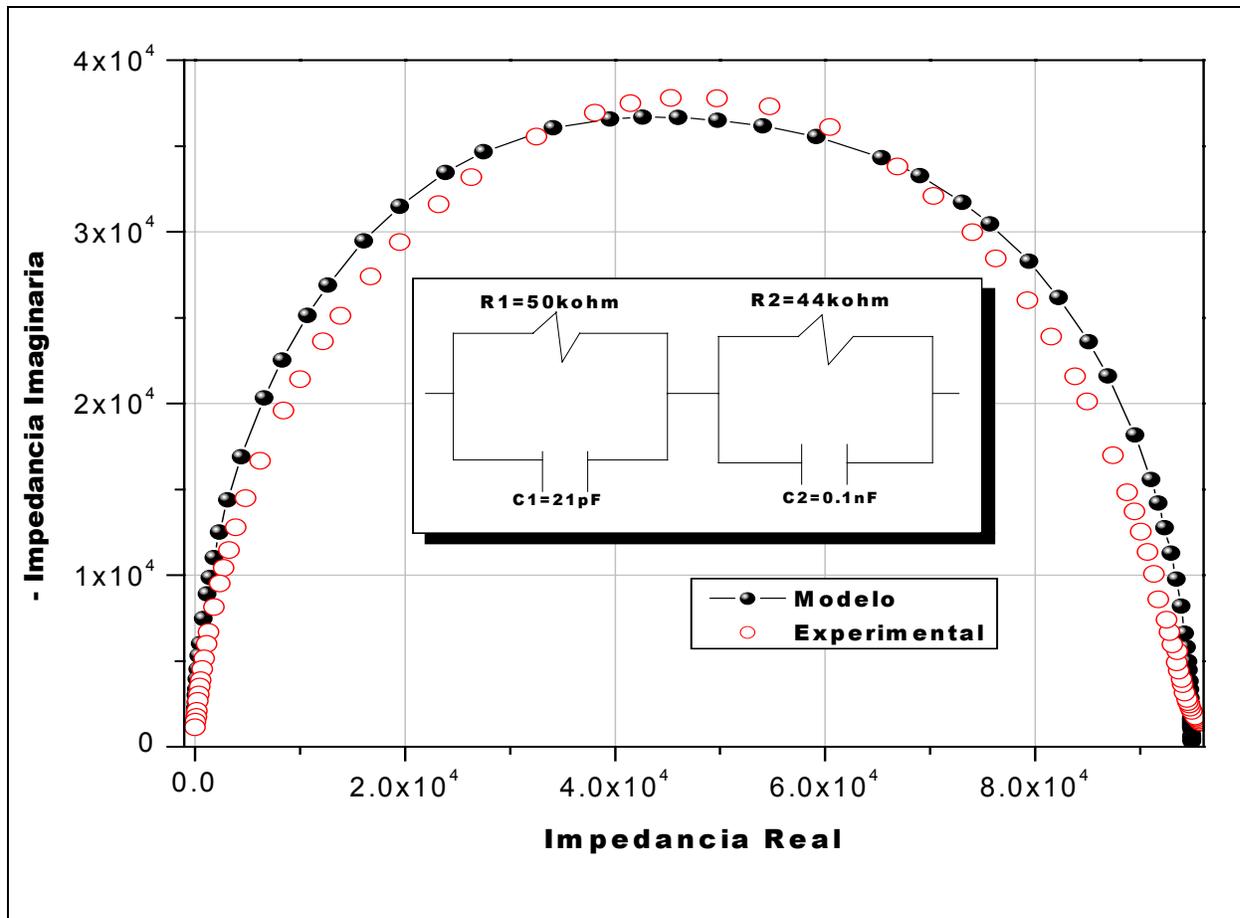


Figura 34 Ajuste matemático de los resultados experimentales de impedancia y un circuito equivalente propuesto como solución.

A partir de datos de conductividad vs. temperatura adquiridos experimentalmente se pudo determinar la energía de activación en una gráfica de Arrhenius.

La conductividad eléctrica de los óxidos fabricados es activada térmicamente de acuerdo con la ecuación 24.

Ecuación 24

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \cdot e^{\frac{-E}{k \cdot T}}$$

Donde σ es la conductividad, σ_0 es una constante o factor pre-exponencial, E es la energía de activación para migraciones iónicas, k es la constante de Boltzman y T es la temperatura en K. Para hacer uso de esta ecuación se debe tener cuidado de trabajar en un intervalo de temperaturas adecuado, así como de las unidades de la constante de Boltzman.

A la ecuación 24 se le da tratamiento algebraico, para finalmente obtener la ecuación 25, la cual es de la forma $Y=mX +b$.

Ecuación 25

$$\sigma T = \sigma_0 \cdot e^{\frac{-E}{k \cdot T}}$$

Al obtener el logaritmo natural de ambos lados de la igualdad se obtiene:

Ecuación 26

$$\ln \sigma T = \ln \sigma_0 - \frac{E}{kT}$$

Al graficar la ecuación 26 sustituyendo los datos experimentales de conductividad, se obtuvo la energía de activación. El esquema de energía de activación determina la dependencia de la temperatura con σT para el interior de grano, frontera de grano y la resistividad total.

Dentro del intervalo de temperatura estudiado la pendiente de la gráfica de Arrhenius es linealmente dependiente de la temperatura. Ello puede verse en la figura 35.

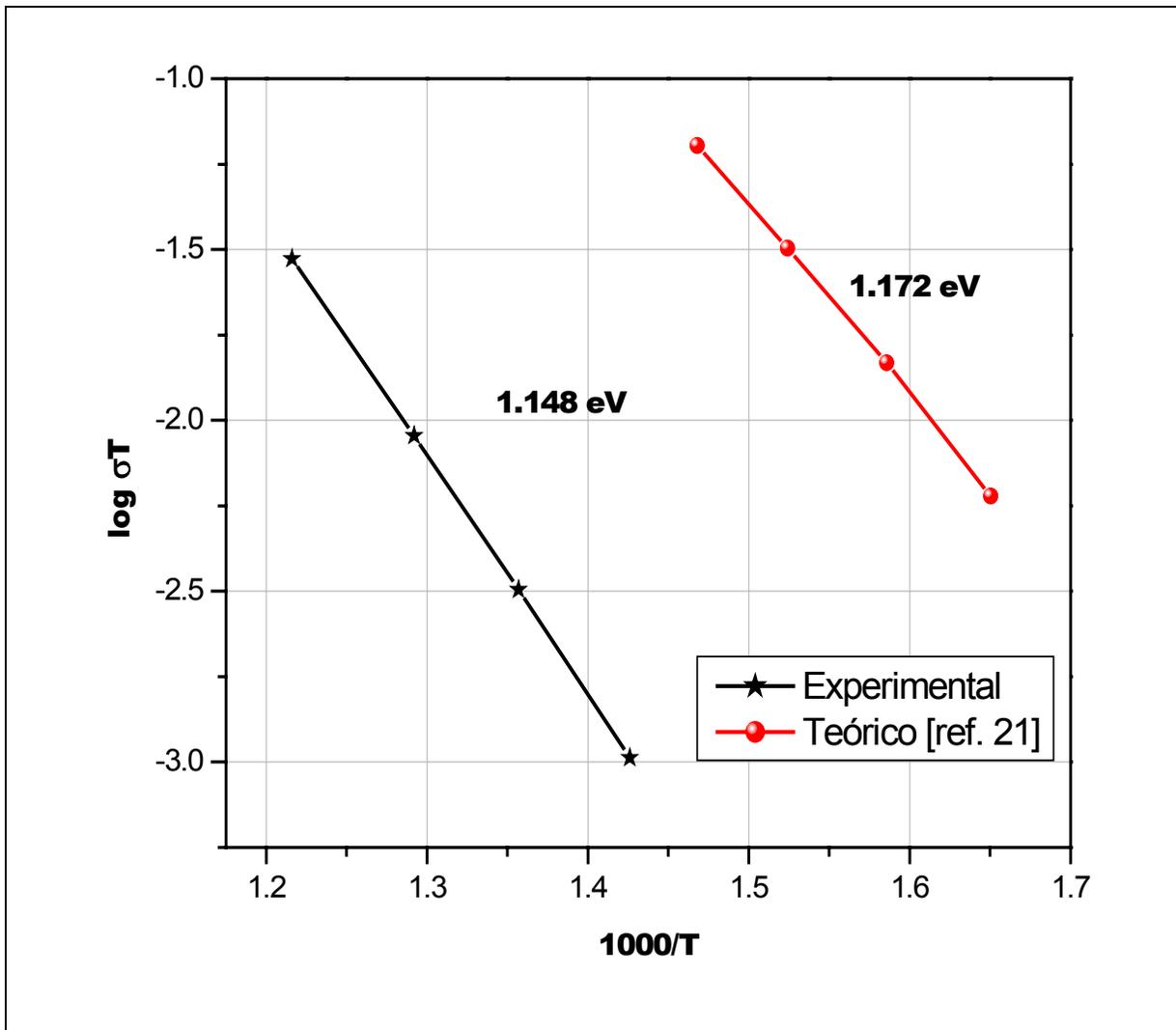


Figura 35 Gráfica de Arrhenius. Muestra la dependencia de la temperatura con σT , para una pastilla sinterizada.

Es conocido que al dopar CeO_2 , este adquiere un comportamiento de conductor iónico puro en aire. Aquí la energía de activación se obtuvo de la gráfica de Arrhenius, Las energías de activación de la figura 35 ambas experimentales, la primera $E=1.148\text{eV}$ fue obtenida para esta tesis y la segunda $E=1.172\text{eV}$ fue tomada de datos obtenidos por E. Ruiz-T y J. Maier²²

²² E. Ruiz-Trejo, J. Maier, en preparación.

Capítulo 7

Discusión de Resultados y Conclusiones

El método de síntesis por combustión para la obtención de partículas nanocristalinas de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ ($x=0.00, 0.10$ y 0.20) es en general bueno y ampliamente recomendado. Por seguridad se debe llevar un control adecuado de la reacción, los tiempos cortos de reacción lo permiten. Se obtuvo satisfactoriamente el tamaño de partícula para las tres estequiometrías experimentadas, pero este no pudo ser controlado, debido a condiciones físicas, químicas y de manejo de la reacción. Queda por controlar el tamaño de partícula de una forma adecuada sistematizando la reacción.

Por medio de la síntesis por combustión de los nitratos metálicos como oxidantes y con urea como reductor se obtuvieron nanopartículas de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ $x = 0.00, 0.10$ y 0.20 . El método es un proceso térmicamente activado, porque se necesita una cantidad de energía para poder llevarlo a cabo.

La metodología seguida para el sinterizado de pastillas fue buena, por la posibilidad de economizar todos nuestros recursos; esto debido al empleo temperaturas bajas y tiempos cortos, obteniendo materiales con densidad aceptable.

De acuerdo con el estudio de XRD, el Gd entra durante la combustión en la estructura del CeO_2 ya que no se detectó la fase libre de óxido de gadolinio Gd_2O_3 analizado para concentraciones menores a 20% en mol. Puede considerarse que el Gd_2O_3 se incorpora al CeO_2 formando una solución sólida sustitucional. El tamaño de partícula obtenido está entre 10 y 20nm. Estas partículas diminutas permitieron obtener buenas muestras sinterizadas (>90% de la densidad teórica).

El realizar XRD a las distintas muestras fue el comienzo en la identificación y caracterización del material sintetizado, desafortunadamente no fue contemplada la posibilidad de realizar un análisis de Rietveld a los resultados de XRD con ello pudo haberse obtenido un modelo para detectar con mayor facilidad las reflexiones en cada difractograma.

Es sabido que el CeO_2 reducido presenta una celda también reducida, por lo que la variación del tamaño de partícula respecto del parámetro de red se atribuyó a este

fenómeno. La relación entre el parámetro de red y el tamaño de partícula impacta en las vacancias de oxígeno necesarias para las aplicaciones del CeO_2 . La expansión de la red puede ser debida al aumento en el tamaño de los átomos que la integran, la cantidad de vacancias existentes y a otros factores aún desconocidos. La energía de Madelung podría dar respuesta a la dependencia del tamaño de red con el tamaño de partícula; como es sabido la energía de Madelung es consecuencia de la atracción electrostática de los iones positivos y negativos dentro de la red.

Existe la posibilidad de que al dopar el material aparezca una segunda fase. Sin embargo la formación de una segunda fase en el material no quedo completamente estudiada, pero podría darse el caso de encontrar dentro de una nanopartícula el mismo tipo de celda pero tamaño distinto, debido a la energía que mantiene unidos los iones en la red cristalina. Un cálculo aproximado revela que cada nanopartícula de CeO_2 de 11nm presenta cerca de 4000 celdas unitarias de tamaño semejante y forma cúbica -tipo fluorita-

La magnitud del área superficial determinada por XRD y adsorción de gas es diferente, debida a la aglomeración de las nanopartículas; presentando un comportamiento inverso al que sigue el crecimiento del tamaño de partícula. Las partículas diminutas exhiben la mayor parte del área superficial y son por tanto, mucho más reactivas.

Las mediciones de área superficial usando adsorción de gas N_2 no fueron reproducibles, esto posiblemente debido a condiciones del material como por la aglomeración evidenciada por micrografías de SEM. Se duda de la utilización de adsorción de gas N_2 para determinar área superficial del material, la interpretación de los datos experimentales no está completamente resuelta.

Una posible limitante en la determinación de la morfología de las nanopartículas por SEM fue la ausencia una capa conductora que evitara que se cargara durante la irradiación por una acumulación de carga. Es alta la posibilidad de que al recubrir las muestras con una película conductora de espesor comprendido entre 10nm y 25nm de oro, oro-paladio, aluminio, cromo o carbono, la observación de las imágenes sea más

nítida. Por esta técnica (SEM) se pudo corroborar la existencia de aglomeraciones en las muestras las cuales se pudieron observar.

Las micrografías de TEM muestran la morfología y son la evidencia más clara de que por este método se obtienen nanopartículas, se logró además observar y determinar la forma, longitud y de difracción de electrones para una nanopartícula. Así mismo se comprobó la hipótesis de que las nanopartículas de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ tienen forma esférica.

Se detectó y comprobó satisfactoriamente que las nanopartículas absorben acetona a temperatura ambiente. Las especies absorbidas por las nanopartículas de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ detectadas por espectroscopía de infrarrojo fueron O-H, C-H, C=O. El desplazamiento de las señales en el espectro de infrarrojo se atribuye al Ce^{4+} unido al oxígeno de la cetona por medio de uno de sus dos pares de electrones libres.

Sería interesante saber cuáles son los productos de la reacción de eliminación de acetona, para obtener un estudio más detallado de esta reacción. Para ello se requeriría estudios posteriores, auxiliándonos de otros equipos analíticos que pudieran comprobar la existencia de productos de reacción entre la acetona y el CeO_2 después de desorberse de la superficie. Para realizar este experimento, podría auxiliarse de un espectrómetro de masas acoplado a un cromatógrafo de gases; de esta manera al desarrollar la reacción sabríamos cualitativa y cuantitativamente que productos se obtienen.

El CeO_2 dopado es un conductor iónico, cuya conductividad aumenta con la temperatura; esta conductividad es debida al transporte de iones y / o vacancias de oxígeno en el interior de la red. Una forma de aumentar la conductividad total en sólidos iónicos como el CeO_2 podría ser la integración de impurezas se silicio dentro de la red, esto favorecería enormemente la conductividad en la frontera de grano.

La capacitancia determinada al $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ corresponde a capacitancias en el interior de grano, además podría delatar la existencia de una segunda fase, lo cual no se

esperaba. La existencia de vacancias de oxígeno dentro de una pastilla sinterizada de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ queda al descubierto al determinar la conductividad eléctrica de la pastilla.

Es evidente que si es posible modelar la respuesta de una cerámica con un circuito equivalente RC, esto utilizando el programa LEVMWL Levmdl de Ross MacDonald y Andriy Gorkovenko of Kiev. Se propone además un modelo en Matcad[®] útil en la evaluación de diagramas de Argand.

La energía requerida para que se de la migración de las vacancias de oxígeno está entre 1.0eV y 1.2eV como todo material sólido iónico conductor. Se determinó la constante dieléctrica a la cerámica la cual adquirió un valor de $k=12$, este valor corrobora que el material es un sólido iónico.

Un punto importante y que no se consideró, sería experimentar una metodología para medir la conductividad de una nanopartícula de manera individual, algo difícil pero no imposible de medir.

En general las técnicas empleadas en la caracterización del material, fueron útiles y adecuadas de acuerdo a lo planeado para el estudio del CeO_2 . Sin embargo, quedan algunas líneas de investigación aún sin resolver, esperando ser resueltas en un futuro.

Bibliografía

- 1) A. Trovarelli, C. Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti. *Catal. Today* 1999, 50, 353-367
- 2) A. Trovarelli. *Catalytic Properties of Ceria*. Università di Udine., 1996. 439-520.
- 3) A.K. Cheetham, P. Day. *Solid State Chemistry Techniques*. Clarendon Press. Oxford.
- 4) D. Segal. *Chemical synthesis of advanced ceramic materials*. Cambridge University Press., 17-27, 148-155.
- 5) D.A. Fumo, J. R. Jurado, A. M. Segadles, J. R. Frade. *Mater. Res*, 1997, 32(10) 1459-1470.
- 6) F. Zhang, S. W. Chan, J.E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R.D. Robinson, I. P. Herman. *Appl. Phys. Letters.*, 2002, 80 (1) 127-129.
- 7) Fernández-García. *Chem. Revs*, 2004, 104 (9) 4087-4089.
- 8) G. Adachi, N. Imanaka. *Chem. Rev.* 1998, 98, 1474-1507.
- 9) I.S. Park, S.J. Kim, B.H. Lee, S. Park. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1997, 36, 6426-6431.
- 10) J. Casabó I. Gispert. *Estructura Atómica y Enlace Químico*. Ed. Reverte. 370-373.
- 11) J. F. Shakerford; *Ciencia de materiales para ingenieros*. Ed. Prentice Hall., 1992
- 12) J. Ralh, PhD Thesis, University of London, 1997.
- 13) J.M. Smith. *Chemical Engineering Kinetics*. McGraw Hill., 326-361.
- 14) J.T.S. Irvine, D. C. Sinclair, A.R. West. *Adv. Mater.* 1990, 2 (3) 132-138.
- 15) Lide D.R. *Handbook of chemistry and physics 81 st edition 2000-2001* CRC press.
- 16) M.I. Zaki, M.A. Hasan, F.A. Al-Sagher, L. Pasupulety. *Colloids Surf., A* 2001, 190, 261-274
- 17) M.I. Zaki, M.A. Hasan, L. Pasupulety. *Langmuir* 2001, 17, 768-774
- 18) N. Matsubara, S. Tanaka, N. Uchida, K. Uematsu. *Key engineering Materials* 2002, 206-213, 91-94
- 19) R.J. Feessenden *Química orgánica*. Grupo editorial Iberoamérica.
- 20) S. Ekambaram, K. Patil. *J. Mater. Chem.*, 1995, 5(6), 905-908
- 21) S. Kim, J. Maier. *J Electrochem S.* 2003, 149(10) J73-J83.

- 22) T. Masui, H. Hirai, R. Hamada, N. Imanaka, G. Adachi, T. Sakata, H. Mori. *J. Mater. Chem.*, 2003, 13, 622-627.
- 23) X. Wang, J. C. Hanson, G. Lui, J. A. Rodriguez. *J. Chem. Phys.*, 2004, 121 (11) 5434-5444.